ĐÀO ĐÌNH THỨC

ĐỐI XỨNG PHÂN TỬ VÀ ỨNG DỤNG LÍ THUYẾT NHÓM TRONG HOÁ HỌC

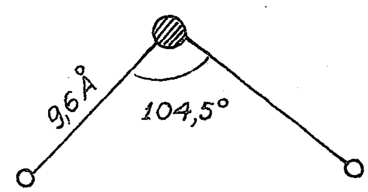
NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

I. THUYẾT SỨC ĐẨY CẶP ĐIỆN TỬ HÓA TRỊ VÀ HÌNH HỌC PHÂN TỬ

§1. HÌNH HỌC PHÂN TỬ

• Cấu tạo hình học của phân tử được xác định bởi *độ dài các liên kết* tức là khoảng cách giữa các hạt nhân của hai nguyên tử liên kết trực tiếp với nhau và các *góc liên kết* tức là các góc tạo bởi hai nửa đường thẳng xuất phát từ hạt nhân nguyên tử trung tâm và đi qua hạt nhân các nguyên tử liên kết trực tiếp với nguyên tử trên.

• Độ dài liên kết được xác định chủ yếu bởi kích thước của các nguyên tử liên kết và năng lượng liên kết. Vì vậy, chính từ độ dài liên kết người ta đưa ra định nghĩa quy ước về bán kính nguyên tử.



Hình I–1. Phân tử H_2O

• Năng lượng liên kết là thước đo độ bền của liên kết. Đối với 2 nguyên tử xác định, khi bậc liên kết tăng thì năng lượng liên kết tăng theo và do đó dẫn đến sự giảm độ dài liên kết. Ví dụ:

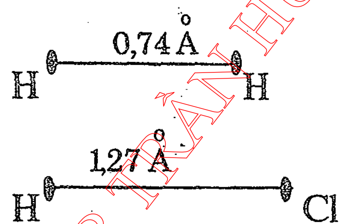
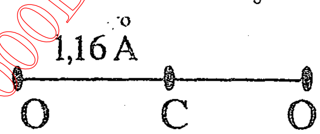
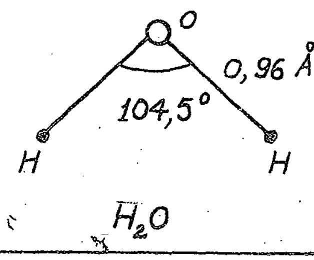
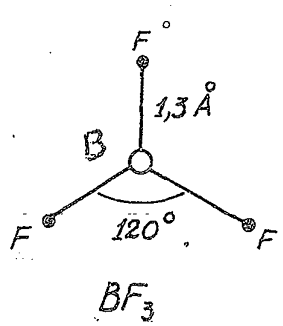
Liên kết	C-C	C=C	C≡C
Năng lượng liên kết [kJ/mol]	348	612	815
Độ dài liên kết [Å]	1,54	1,34	1,2

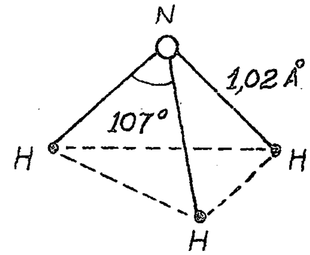
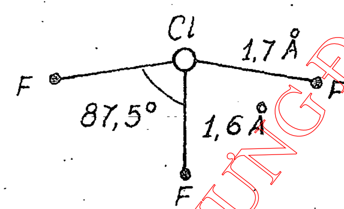
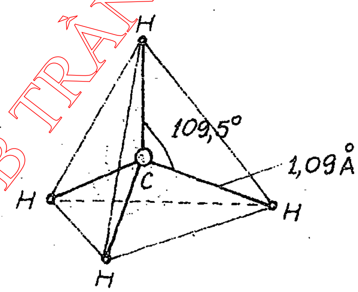
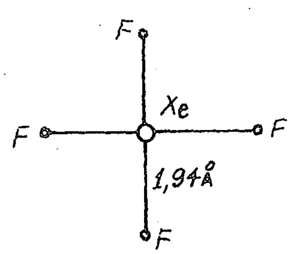
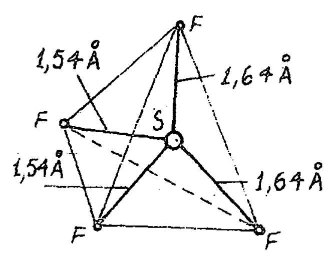
• Tuỳ theo bản chất của các nguyên tử và các liên kết cũng như tuỳ theo số nguyên tử trong phân tử mà xuất hiện nhiều cách

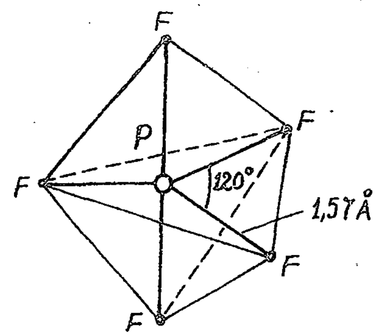
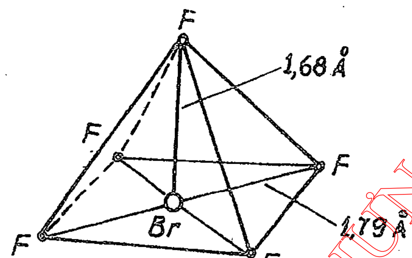
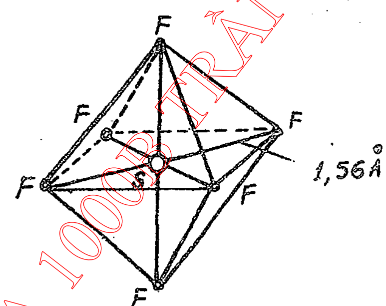
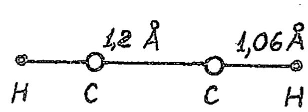
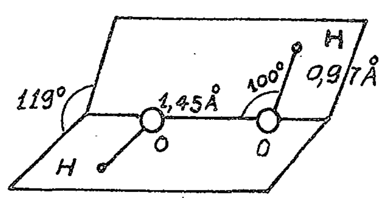
phân bố các nguyên tử trong phân tử ứng với các góc liên kết khác nhau. Sự xác định, sự xét đoán các góc liên kết có thể dựa trên cơ sở của mô hình tĩnh điện về phân tử mà ta sẽ xét ở phần sau.

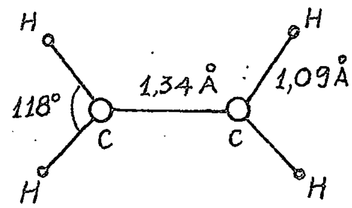
⊛ Cấu tạo hình học của một số loại phân tử thường gặp được tóm tắt ở trong bảng I-1.

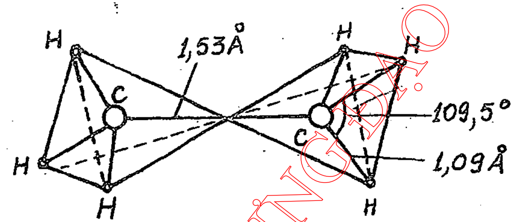
Bảng I-1.Hình học một số loại phân tử

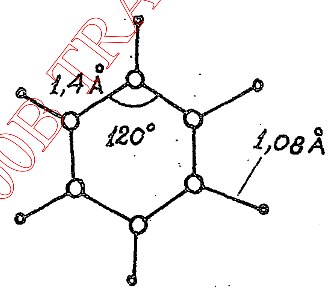
Loại phân tử	Dạng hình học	Ví dụ	
AB	Thẳng		H_2 HCl
AB_2	Thẳng		CO_2 N_2O, CS_2, $BeCl_2$
	Hình chữ V		H_2S, SO_2, NO_2, H_2Se
AB_3	Phẳng tam giác		SO_3, NO_3^-, CO_3^{2-}, $AlCl_3$

	Tháp tam giác	 NH_3	PH_3, PF_3, PCl_3, ClO_3^-
	Hình chữ T		IF_3 ClF_3 BrF_3
AB_4	Tứ diện		CH_4 SiH_4 NH_4^+, SO_4^{2-}
	Vuông phẳng		(CH_4) XeF_4 $PdCl_4$ $AuCl_4$
	Tứ diện lệch		BF_4 SF_4

AB_5	Lưỡng tháp tam giác		PF_5 PCl_5
	Tháp vuông		BrF_5 IF_5
AB_6	Bát diện		SF_6
A_2B_2	Thẳng		C_2H_2
	Không phẳng		H_2O_2

<table>
<tr><td>A_2B_4</td><td>Phẳng</td><td>

C_2H_4
N_2O_4</td></tr>
<tr><td>A_2B_6</td><td>Liên kết tứ diện</td><td>

C_2H_6</td></tr>
<tr><td>A_6B_6</td><td>Liên kết tam giác phẳng</td><td>

C_6H_6
$N_3B_3H_6$</td></tr>
</table>

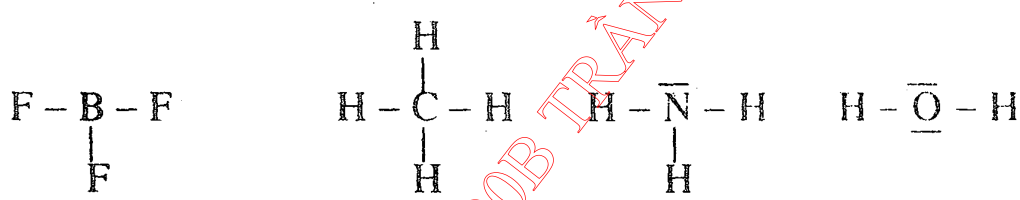
§2. THUYẾT SỨC ĐẨY CẶP ĐIỆN TỬ HOÁ TRỊ

• Trong việc xác định và xét đoán cấu tạo hình học của phân tử người ta thường sử dụng mô hình tĩnh điện về phân tử được gọi là *mô hình sức đẩy cặp điện tử hoá trị* thường được gọi tắt là *mô hình VSEPR* (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Mô hình này được Sidgewick và Powell đưa ra năm 1940 và được Lenard-Jones, Gillespie và Nyholm phát triển và bổ sung.

- Mô hình sức đẩy cặp điện tử hoá trị cho phép xác định chính xác các góc liên kết trong những phân tử có đối xứng cao và xét đoán một cách định tính các góc liên kết trong những phân tử ít đối xứng. Mô hình này có giá trị trực tiếp đối với những phân tử loại AB_n, tuy nhiên nó cũng có thể được mở rộng áp dụng cho các phân tử khác.

- Với mô hình này người ta chỉ chú ý đến những điện tử hoá trị trực tiếp bao quanh nguyên tử trung tâm A nghĩa là những điện tử hoá trị của nguyên tử này (bao gồm cả điện tử liên kết và điện tử không liên kết, và những điện tử tham gia liên kết của các phối tử B. Mỗi cặp điện tử không liên kết thường được kí hiệu là E.

Ví dụ:



3 cặp điện tử tại nguyên tử B	4 cặp điện tử tại nguyên tử C	4 cặp điện tử tại nguyên tử N	4 cặp điện tử tại O
AB_3	AB_4	AB_3E	AB_2E_2.

- Cơ sở lí thuyết của mô hình này là 3 tính chất đại cương của các điện tử:

- Các điện tử đẩy lẫn nhau.

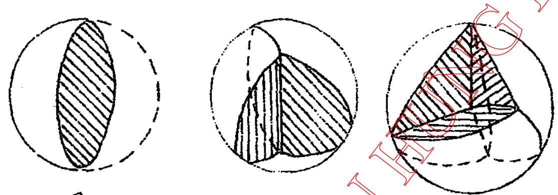
- Các điện tử có spin giống nhau không thể ở trên cùng một orbital (nguyên lí Pauli).

- Mặc dù có sức đẩy tĩnh điện nhưng hai điện tử có spin khác nhau có thể ở trên cùng một orbital.

- Trên cơ sở của 3 tính chất trên người ta thừa nhận là với khuynh hướng phân bố cách xa nhau ở mức tối đa, mỗi cặp điện tử

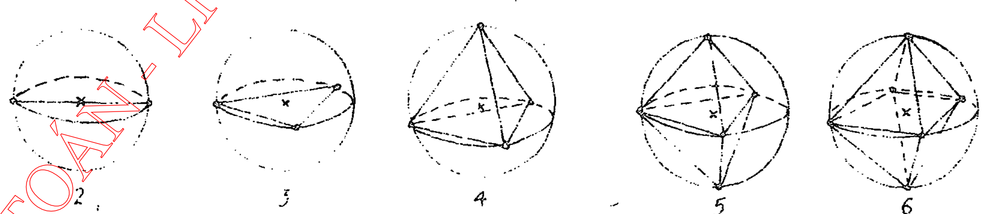
(liên kết cũng như tự do) có một *không gian khu trú* xác định gọi là không gian khu trú cặp điện tử.

Theo sự hình dung trên, các cặp điện tử được coi là phân bố trong một không gian hình cầu chung quanh hạt nhân nguyên tử trung tâm và mỗi cặp điện tử có một không gian khu trú riêng. Hình I-2 biểu diễn các không gian khu trú điện tử đối với những trường hợp mà chung quanh nguyên tử trung tâm có 2, 3 và 4 cặp điện tử.



Hình I-2. *Những không gian khu trú cho 2, 3 và 4 cặp điện tử.*

• Để đơn giản hoá, người ta hình dung là các cặp điện tử tập trung ở các điểm trung tâm của các không gian khu trú và các điểm này được phân bố trên một mặt cầu mà tâm là hạt nhân của nguyên tử trung tâm. Sự phân bố các trung tâm của các không gian khu trú điện tử được biểu diễn như hình I-3.



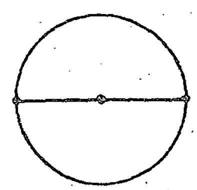
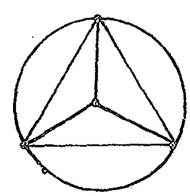
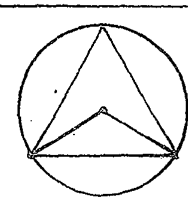
Hình I-3. *Sự phân bố các trung tâm của các không gian khu trú trên mặt cầu*

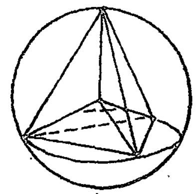
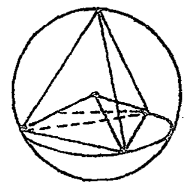
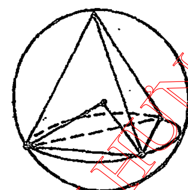
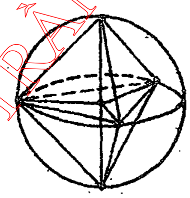
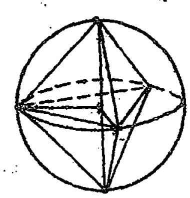
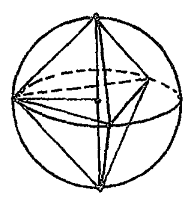
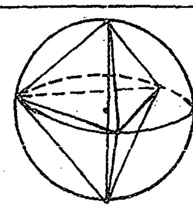
(Trên thực tế thường ít gặp trường hợp mà chung quanh nguyên

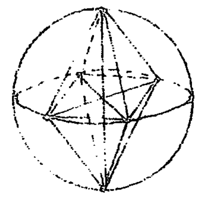
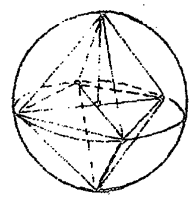
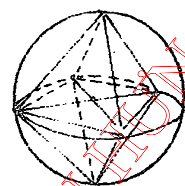
tử trung tâm có số không gian khu trú lớn hơn sáu. Trong trường hợp này có thể có nhiều cách phân bố gần đẳng giá).

◉ Trên cơ sở của mô hình trên, các phối tử B và các cặp điện tử không liên kết E của nguyên tử trung tâm A được phân bố theo hướng của các trung tâm không gian khu trú điện tử. Từ đó người ta có thể suy ra sự phân bố hình học của các phối tử hay cấu trúc hình học của phân tử. Các khả năng phân bố hình học của các phối tử ứng với số các cặp điện tử liên kết và không liên kết khác nhau được tóm tắt trong bảng I-2.

Bảng I-2. Sự phân bố hình học các cấu tử

Số không gian khu trú	Số cặp điện tử tự do	Loại phân tử	Phân bố hình học các cấu tử	Thí dụ
2	0	AB_2		BeH_2 CO_2
3	0	AB_3		BF_3 NO_3^-
	1	AB_2E		NO_2 SO_2

4	0	AB_4		CH_4 SO_4^{2-}
	1	AB_3E		NH_3 SO_3^{2-}
	2	AB_2E_2		H_2O H_2S
5	0	AB_5		PF_5 PCl_5
	1	AB_4E		SF_4 SeF_4
	2	AB_3E_2		ClF_3 BrF_3
	3	AB_2E_3		ICl^{2-} I_3^-

6	0	AB_6		SF_6 PCl_6
	1	AB_5E		BrF_5 IF_5
	2	AB_4E_2		XeF_4 ICl_4

• Mô hình sức đẩy cặp điện tử cho phép ta dễ dàng thấy là sự phân bố các nguyên tử trong BeH_2 (ở trạng thái khí) là sự phân bố thẳng, trong phân tử BF_3 phẳng tam giác, trong phân tử CH_4 tứ diện, trong phân tử PF_5 lưỡng tháp tam giác và trong phân tử SF_6 bát diện

• Trên cơ sở của mô hình này ta cũng thấy là các cặp điện tử tự do của nguyên tử trung tâm cũng giữ vai trò quyết định đến sự phân bố hình học của các phối tử giống như các cặp điện tử liên kết.

Trong các phân tử CH_4, NH_3, H_2O, chung quanh nguyên tử trung tâm (C, N, O) đều có 4 cặp điện tử như nhau. Theo mô hình trên, các trung tâm của 4 không gian khu trú được phân bố theo kiểu tứ diện. Trên thực tế, 4 nguyên tử H trong phân tử CH_4 nằm trên 4 đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là nguyên tử C. Trong phân tử NH_3, một trong 4 đỉnh không có nguyên tử mà chỉ có cặp điện tử tự do nên trên thực tế phân tử NH_3 có cấu trúc tháp tam giác với nguyên tử N ở đỉnh và 3 nguyên tử H ở đáy. Trong phân

tử H_20, vì hai đỉnh không có nguyên tử mà chỉ có 2 cặp điện tử tự do nên phân tử H_20 có hình chữ V mà không phải là phân tử thẳng.

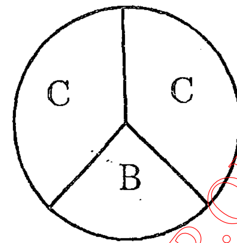
• Vì các cặp điện tử tự do chỉ thuộc về nguyên tử trung tâm mà không bị hút bởi các phối tử như những cặp điện tử liên kết nên *cặp điện tử tự do đòi hỏi một không gian khu trú lớn hơn.* Vì lí do này mà trong phân tử NH_3, sự phân bố tứ diện bị biến dạng, góc $\widehat{HNH}$ (107,5°) nhỏ hơn góc tứ diện (109°28'), trong phân tử H_20, góc $\widehat{HOH}$ chỉ bằng 104,5° tức là cũng nhỏ hơn góc tứ diện.

• Khác với các cấu hình khác, cấu hình lưỡng tháp tam giác có hai loại vị trí không tương đương tức là các vị trí ở xích đạo và các vị trí trên trục. Nếu quan sát từ một vị trí xích đạo ta chỉ thấy có hai vị trí (trục) nằm trên đường thẳng thẳng góc với phương quan sát và hai vị trí xích đạo khác nằm trên đường thẳng tạo với phương quan sát một góc là 120°, trong khi đó, ứng với một vị trí trục có 3 vị trí (xích đạo) nằm trên đường thẳng thẳng góc với phương quan sát. Vì cặp điện tử tự do đòi hỏi một không gian khu trú lớn nên nếu có những cặp điện tử tự do thì chúng sẽ chiếm các vị trí xích đạo. Điều này giải thích cấu hình tứ diện biến dạng của SF_4, SeF_4; hình chữ T của ClF_3, BrF_3 và cấu tạo thẳng của ICl_2^-, I_3^-.

• Mô hình trên cũng cho thấy là nếu nguyên tử trung tâm có từ hai cặp điện tử tự do trở lên thì các cặp điện tử tự do này sẽ phân bố ở những vị trí xa nhau với mức độ tối đa cho phép. Điều này giải thích cấu hình vuông phẳng của XeF_4, ICl_4^- với hai cặp điện tử tự do ở các vị trí đối diện.

• Ở trên ta đã xét những trường hợp mà các phối tử đều giống nhau. Trong trường hợp mà nguyên tử trung tâm không có cặp điện tử tự do (trường hợp AB_n với n = 2, 3, 4, 5, 6) thì phân tử có một cấu tạo hình học đều đặn với những góc liên kết là những góc hình học xác định.

• Trong những trường hợp mà các phối tử không giống nhau thì sẽ có sự sai lệch so với những cấu hình hình học lí tưởng trên. Muốn xét đoán chiều hướng của sự sai lệch đó ta phải chú ý đến tương quan giữa độ âm điện của các phối tử. Phối tử càng âm điện nghĩa là khả năng kéo các điện tử càng lớn thì cặp điện tử liên kết càng có khuynh hướng đứng xa nguyên tử trung tâm và vì vậy *cặp điện tử của phối tử âm điện lớn (B) cần một khoảng không gian khu trú nhỏ* và ngược lại, không gian khu trú dành cho các phối tử dương điện hơn (C) sẽ được mở rộng (hình I-4).



Hình I-4. *Sơ đồ biểu diễn các không gian khu trú của các cặp điện tử liên kết trong phân tử có các phối tử khác nhau ($\chi_B > \chi_C$)*

Trên cơ sở đó ta dễ dàng giải thích sự biến thiên của các góc $\widehat{HCH}$, $\widehat{ClCCl}$, $\widehat{FCF}$ khi các nguyên tử H, Cl hay F trong các phân tử CH_4, CCl_4, CF_4, được thay thế bằng những nguyên tử âm điện hơn hay dương điện hơn ($\chi_{Cl} > \chi_H$, $\chi_F > \chi_{Cl}$).

	CH_4	CH_3Cl		CCl_4	$CFCl_3$
$\widehat{HCH}$ =	109,5°,	110,3°	$\widehat{ClCCl}$ =	109,5°	111,5°

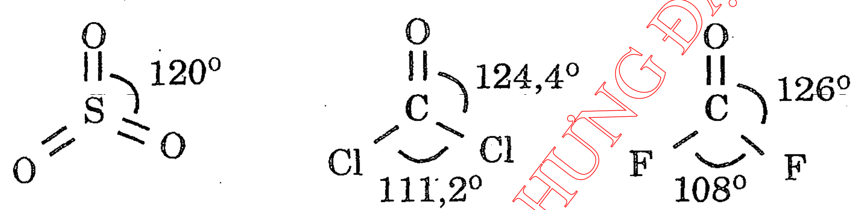
	CF_4	CF_3Cl
$\widehat{FCF}$ =	109,5°	108,6°

• Trong trường hợp mà nguyên tử trung tâm có tham gia liên kết đôi, liên kết ba thì theo mô hình VSEPR các cặp liên kết này có chung một không gian khu trú được gọi là *không gian khu trú nhiều điện tử* (không gian 4 điện tử cho liên kết đôi và không gian 6 điện tử cho liên kết ba). Như vậy trong trường hợp này khi xét cấu hình hình học của phân tử người ta chỉ chú ý đến số cặp điện tử tự do và số các phối tử (số các liên kết đơn, đôi hoặc ba). Đối

với yêu cầu về các không gian khu trú ta có quy tắc thực nghiệm sau:

Không gian hai điện tử cho cặp điện tử tự do	>	Không gian bốn điện tử cho liên kết đôi	>	Không gian hai điện tử cho liên kết đơn

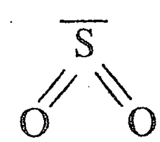
- Trong các phân tử O=C=O và H – C ≡ N, các nguyên tử C chỉ có 2 phối tử và không có cặp điện tử tự do nghĩa là chỉ có 2 không gian khu trú. Vì vậy chúng là những phân tử thẳng.



Trong phân tử SO_3, chung quanh nguyên tử S có 3 không gian khu trú tương đương (không gian 4 điện tử) vì vậy theo hình I-3, phân tử SO_3 là phân tử tam giác phẳng.

- Trong các phân tử $COCl_2$, COF_2 chung quanh nguyên tử trung tâm C có 3 không gian khu trú, chúng đều có dạng tam giác phẳng. Tuy nhiên theo nguyên tắc trên, các cặp điện tử trong các liên kết đôi chiếm một không gian khu trú lớn hơn nên các góc $\widehat{OCCl}$ hay $\widehat{OCF}$ đều lớn hơn 120°, trong khi đó các góc $\widehat{ClOCl}$ hay $\widehat{FCF}$ thì bé hơn 120°.

- Trong phân tử SO_2, nguyên tử S có hai phối tử và một cặp điện tử tự do (3 không gian khu trú). Vì vậy phân tử này có cấu hình tam giác phẳng.

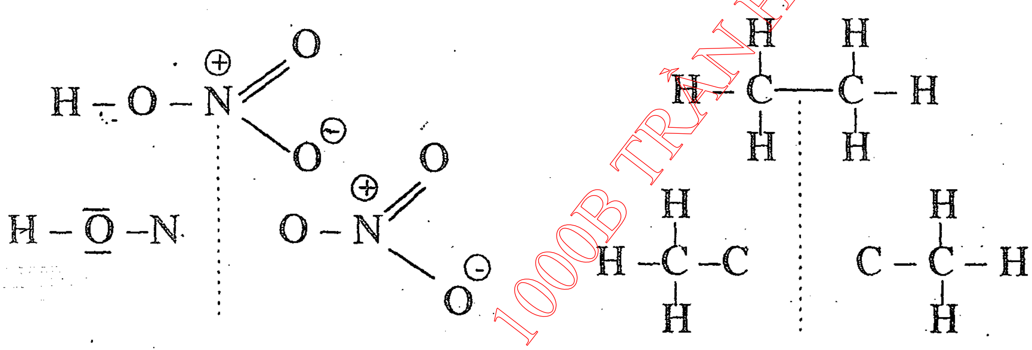


- Trong các phân tử $SOCl_2$, SO_3^{2-}, IO_3^-, XeO_3 các nguyên tử trung tâm đều có 3 phối tử và một cặp điện tử tự do. Vì dạng phân bố hình học cơ bản là dạng tứ diện nên với 3 phối tử, các phân tử này có dạng tháp tam giác.

• Trên cơ sở của mô hình trên ta dễ dàng giải thích sự giống nhau về dạng phân bố hình học của các phối tử trong những phân tử hay những ion có số phối tử và số điện tử bao quanh nguyên tử trung tâm giống nhau. Thí dụ:

SF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-} (bát diện); NH_3, OH_3^+ (tháp); CH_4, HB_4^-, NH_4^+ (tứ diện)

• Trong việc vận dụng mô hình sức đẩy cặp điện tử vào các phân tử phức tạp người ta coi phân tử như là gồm các nhóm nguyên tử kiểu AB_n và khảo sát cấu hình hình học của từng nhóm riêng rẽ. Tuy nhiên, mô hình này không cho phép xét đoán chính xác sự phân bố tương đối giữa các nhóm trong phân tử. Dưới đây là một số ví dụ về sự phân tách các nhóm trong phân tử:



AB_2E_2 AB_3 AB_4 AB_4

• Về nguyên tắc, mô hình VSEPR không áp dụng được cho các phân tử mà nguyên tử trung tâm là một nguyên tử của nguyên tố chuyển tiếp vì ở đây, trong sự khảo sát về sự phân bố hình học của phân tử phải xét đến vai trò của các điện tử trên các phân lớp d chưa bão hoà.

Đối với các hợp chất halogenua của các kim loại thổ kiềm thì nói chung mô hình VSEPR vẫn được nghiệm đúng đặc biệt là đối với beri, các hợp chất BeF_2, $BeCl_2$, BeI_2, $BeBr_2$ đều có cấu tạo thẳng. Tuy nhiên, các phân tử halogenua của bari (chu kì 6) và các phân tử MgF_2, CaF_2 lại có cấu hình góc. Điều này được giải thích là các liên kết trong các hợp chất trên đã mang nhiều tính chất của các liên kết ion.

BÀI TẬP

I. 1. Đối với mỗi phân tử sau đây: F_2O, NH_3, BF_3 hãy cho biết:

a) Số cặp điện tử liên kết và không liên kết của nguyên tử trung tâm

b) Cấu trúc hình học của phân tử

c) Đánh giá các góc liên kết $\widehat{FOF}$, $\widehat{HNH}$, $\widehat{FBF}$ (so sánh với góc tứ diện 109°28')

2. Hãy cho biết dạng cấu trúc hình học của các phân tử sau:

a) SO_2 b) SO_3; c) SO_3^{2-}; d) SCl_2

đ) OF_2; e) OCl_2; f) PF_3; g) PCl_3; h) PH_3

3. a) Hãy so sánh các góc $\widehat{FOF}$ và $\widehat{ClOCl}$ trong các phân tử OF_2 và OCl_2.

b) Hãy so sánh các góc $\widehat{HPH}$, $\widehat{FPF}$, $\widehat{ClPCl}$ trong các phân tử PF_3, PCl_3, PH_3.

4. a) Cho các phân tử H_2O, NH_3 hãy so sánh các góc $\widehat{HOH}$, $\widehat{HNH}$ với góc tứ diện (109°28')

b) Cho các phân tử H_2O và H_2S hãy so sánh các góc $\widehat{HOH}$ và $\widehat{HSH}$.

c) Cho các phân tử H_2O và F_2O hãy so sánh các góc $\widehat{HOH}$ và $\widehat{FOF}$.

5. Cho phân tử HCHO

a) Hãy cho biết dạng cấu trúc hình học của phân tử.

b) Hãy so sánh các góc $\widehat{HCH}$ và $\widehat{HCO}$ với góc 120°.

6. Trên cơ sở của thuyết sức đẩy cặp điện tử hoá trị, hãy cho biết cấu trúc hình học của các phân tử sau đây:

a) $BeCl_2$, b) BCl_3, c) CH_4, d) NH_4^+, e) SF_6, g) CO_2, h) N_2O, i) XeF_2, k) NO_2, l) NO_3^-, m) ClO_3^-, n) SO_4^{2-} , o) PF_5, p) BrF_5

o

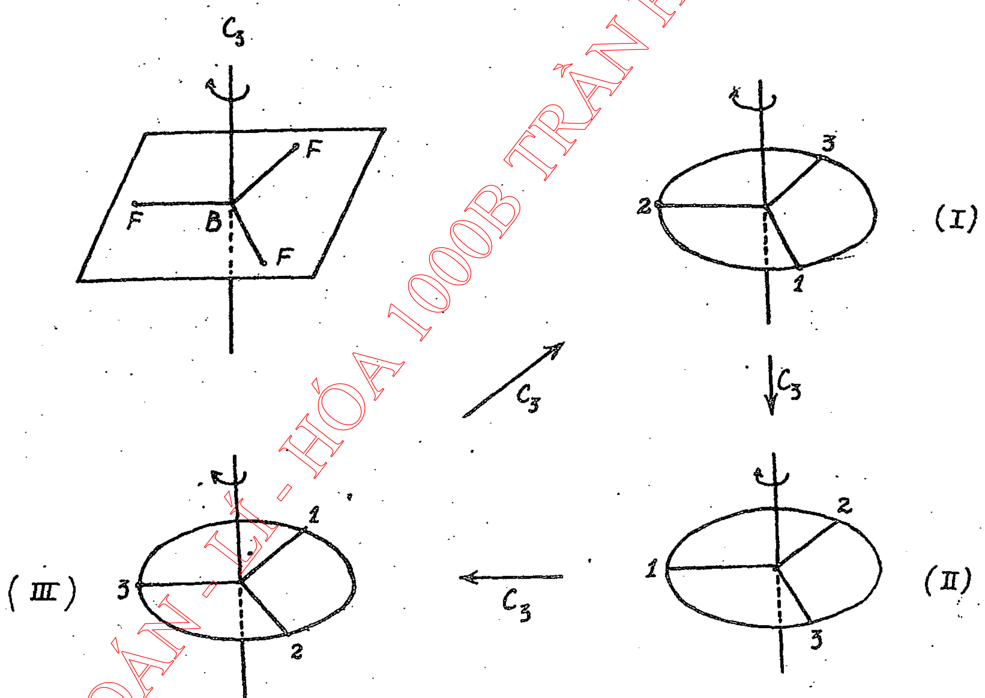
II. ĐỐI XỨNG PHÂN TỬ

i)

§1. KHÁI NIỆM ĐỐI XỨNG

• Ứng với một cấu trúc hình học xác định, phân tử có tính chất đối xứng xác định. Để cụ thể hoá khái niệm đối xứng phân tử ta xét ví dụ về trường hợp phân tử BF_3.

• Như ta đã biết, phân tử BF_3 có cấu tạo phẳng tam giác, các góc liên kết $\widehat{FBF}$ đều bằng 120°.



Hình II–1. *Các phép quay C_3 tại phân tử BF_3*

• Trước hết ta giả dụ nếu quay phân tử này một góc bằng 120° (2π/3) chung quanh trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử và đi qua tâm hạt nhân nguyên tử B thì nguyên tử F_1 sẽ đến vị trí trùng

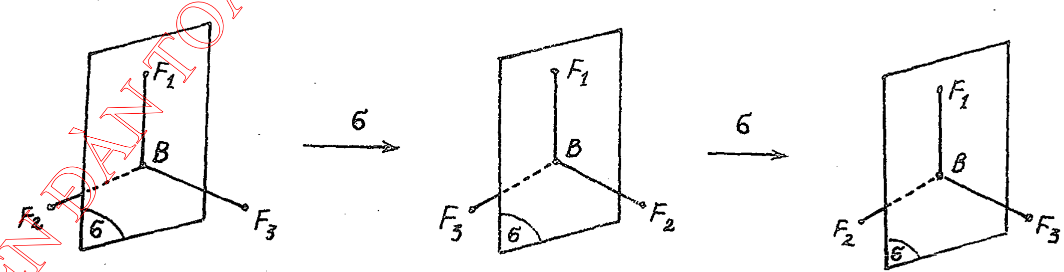
với vị trí của nguyên tử F_2 ban đầu, nguyên tử F_2 sẽ đến trùng với vị trí của nguyên tử F_3 và nguyên tử F_3 sẽ đến vị trí trùng với vị trí của nguyên tử F_1.

Vì các nguyên tử F_1, F_2, F_3 hoàn toàn giống nhau (đều là nguyên tử flo) (sự đánh số các nguyên tử không có ý nghĩa vật lí) nên người ta nói phép quay một góc 120° đưa phân tử *trùng lên chính nó*. Người ta còn nói phép quay nói trên đưa các hạt nhân nguyên tử về *vị trí tương đương* với vị trí ban đầu. Sự quay tiếp theo một góc 120° lại đưa phân tử trùng lên chính nó và sau đó, nếu lại tiếp tục quay thêm một góc bằng 120° thì các hạt nhân nguyên tử được đưa về *vị trí đồng nhất* với vị trí ban đầu (I).

• Trong trường hợp chung, người ta gọi những phép biến đổi đưa một hệ trùng lên chính nó là những *phép đối xứng*. Đối với phân tử, phép đối xứng là phép biến đổi vị trí của hạt nhân nguyên tử về vị trí tương đương hay vị trí đồng nhất với vị trí ban đầu.

Theo định nghĩa trên phép quay một góc $2\pi/3$ chung quanh trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử và đi qua tâm điểm của nguyên tử B như vậy là một trong những phép đối xứng đối với phân tử BF_3.

Vì góc quay 120° bằng $2\pi/3$ nên phép quay một góc bằng 120° nói trên được gọi là phép quay C_3, kí hiệu là C_3. Trục quay nói trên được gọi là *trục quay* hay *trục đối xứng bậc 3* và cũng được kí hiệu là C_3.



Hình II–2. *Các phép phản chiếu σ tại phân tử BF_3*

• Một cách tương tự, nếu ta phản chiếu tất cả các nguyên tử trong phân tử BF_3 qua mặt phẳng thẳng góc với mặt phẳng phân tử và chứa trục liên kết $B–F_1$ chẳng hạn thì các nguyên tử B và F_1 không thay đổi vị trí còn các nguyên tử F_2 và F_3 thì đổi vị trí cho nhau. *Phép phản chiếu* như vậy cũng đưa phân tử trùng lên chính nó hay đưa các hạt nhân nguyên tử về vị trí tương đương. Theo định nghĩa nói trên, phép phản chiếu cũng là một *phép đối xứng* và được kí hiệu là σ, trong khi đó mặt phẳng phản chiếu được gọi là *mặt đối xứng* và cũng được kí hiệu là σ. Nếu ta lại tiếp tục phản chiếu lần thứ hai thì các nguyên tử lại trở về vị trí đồng nhất với vị trí ban đầu. Nói chung các phép đối xứng đưa phân tử về vị trí ban đầu được gọi là *phép đồng nhất* và được kí hiệu là E.

Ở trên ta đã nói đến trục đối xứng và mặt đối xứng, trục đối xứng và mặt đối xứng được gọi là các *yếu tố đối xứng*. Nói chung, các yếu tố đối xứng là các trục (đường thẳng), các mặt phẳng hay các điểm hình học mà qua đó người ta thực hiện các phép đối xứng.

• Tất cả các phép đối xứng có thể có của mỗi phân tử (thí dụ phân tử BF_3) xác định *tính đối xứng của phân tử* đó. Trong trường hợp chung, tính đối xứng của một hệ (phân tử, tinh thể...) được xác định bởi toàn bộ các phép đối xứng khả dĩ đối với hệ đó.

§2. CÁC YẾU TỐ ĐỐI XỨNG VÀ CÁC PHÉP ĐỐI XỨNG ĐỐI VỚI PHÂN TỬ

• Có ba loại cơ bản của các phép đối xứng:

1. Phép quay hệ thống một góc xác định chung quanh trục đối xứng.

2. Phép phản chiếu qua một mặt phẳng xác định.

3. Phép tịnh tiến hệ thống theo một chu kì tịnh tiến xác định.

Các phép đối xứng khác là sự tổ hợp ba loại đối xứng cơ bản nói trên.

Phép tịnh tiến chỉ tồn tại đối với hệ thống vô hạn (thí dụ trong tinh thể). Vì phân tử là một hệ thống hữu hạn nên đối với phân tử chỉ có hai loại cơ bản 1 và 2. Dưới đây ta xét cụ thể hơn về hai loại đối xứng cơ bản này cũng như các phép đối xứng khác, được coi là tổ hợp của hai loại nói trên.

1. Trục quay C_n và phép quay C_n

• Trong thí dụ về phân tử BF_3 được nói ở trên, sự quay phân tử một góc bằng $2\pi/3$ (chung quanh trục thẳng góc với mặt phẳng phân tử và đi qua hạt nhân B) đưa các hạt nhân nguyên tử về vị trí tương đương với vị trí ban đầu. Phép quay trên được gọi là phép quay C_3 và trục quay trên được gọi là trục đối xứng bậc 3 và cũng được kí hiệu là C_3. Trong trường hợp chung, phép quay một góc $2\pi/n$ cũng được gọi là *phép quay C_n* và trục quay tương ứng được gọi là trục *đối xứng bậc n* và cũng được kí hiệu là C_n.

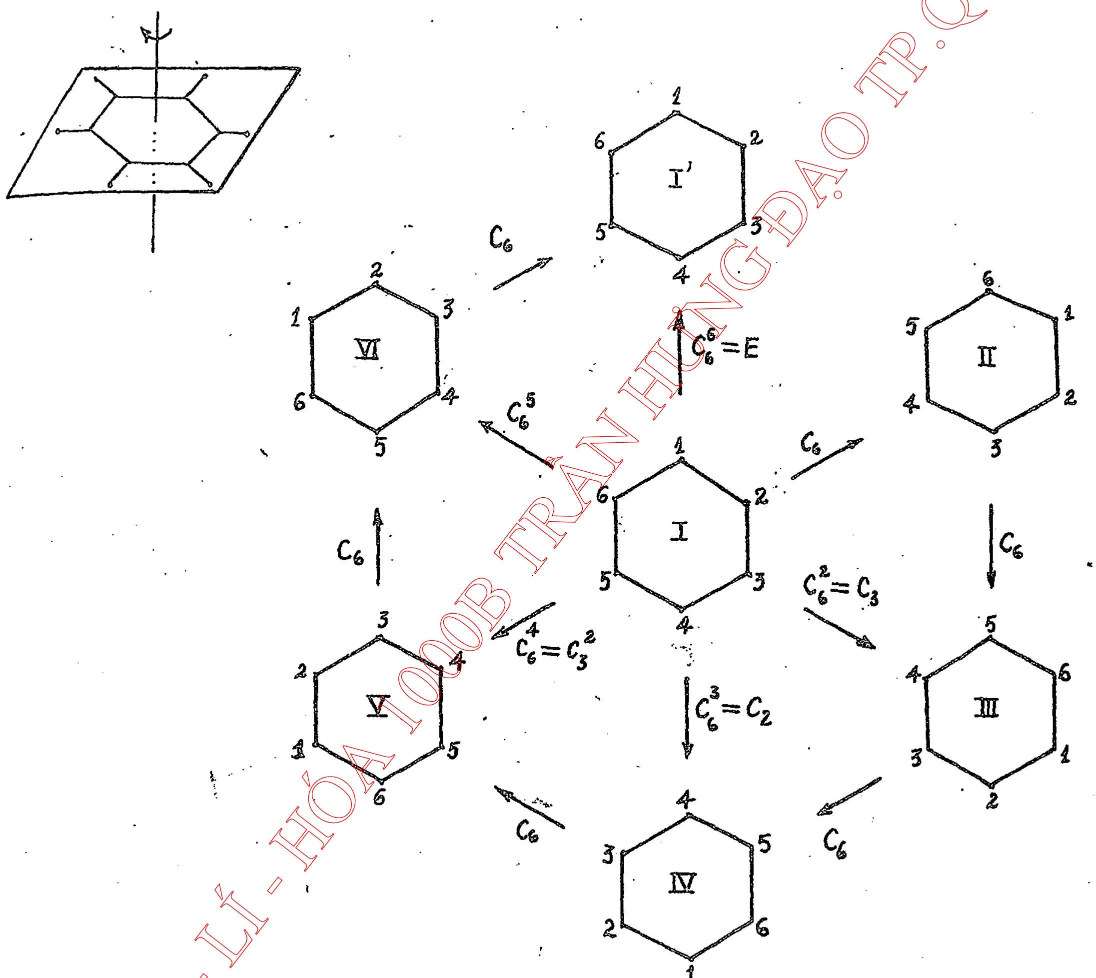
• Với phép quay C_n ($n \geq 2$) các hạt nhân nguyên tử trong phân tử được đưa về vị trí tương đương với vị trí ban đầu. Ngoài ra, ta cũng thấy, các phép quay với góc $2(2\pi/n)$, $3(2\pi/n)$,... $k(2\pi/n)$... $(n-1)(2\pi/n)$ cũng đưa các hạt nhân nguyên tử về vị trí tương đương. Sự thực hiện liên tiếp hai lần, ba lần... phép quay C_n được viết dưới dạng tích $C_nC_n = C_n^2$; $C_nC_nC_n = C_n^3$.... Một cách tổng quát, người ta gọi phép biến đổi bất kì là phép *biến đổi đồng nhất E* khi với phép biến đổi này tất cả các hạt nhân nguyên tử trong phân tử giữ nguyên vị trí ban đầu. Từ đó, ta có $C_n^n = E$.

• Ứng với trục đối xứng bậc n như vậy ta có n phép đối xứng.

$$C_n, C_n^2, C_n^3, \ldots, C_n^{n-1}, C_n^n (= E)$$

- Khi bậc n của trục quay là bội số nguyên của số các phép quay (k) thực hiện liên tiếp, ta sẽ có $C_n^k = C_{n/k}$.

Thí dụ, đối với phân tử benzen (xem hình vẽ) ta có:

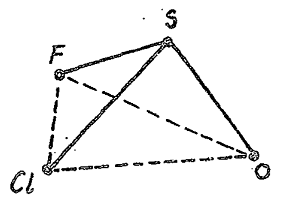


Hình H-3. *Những phép quay C_6^k đối với phân tử benzen*

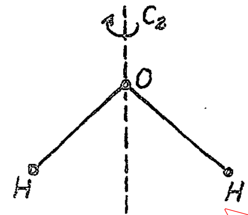
$$C_6^2 = C_3;\ C_6^3 = C_2;\ C_6^4 = C_3^2;\ C_6^6 = E$$

Với phép quay C_6, cấu hình I chuyển sang cấu hình II, nếu lại thực hiện phép quay C_6, từ cấu hình II ta lại có cấu hình III. Tuy nhiên, bằng một cách khác, cấu hình I có thể chuyển thẳng sang

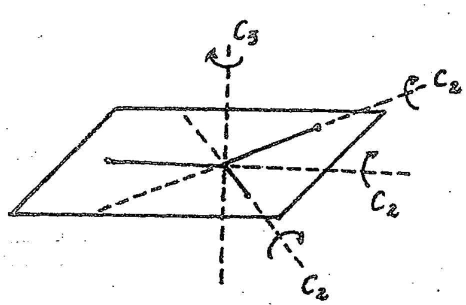
cấu hình III bằng phép quay C_3 ($C_6^2 = C_3$) với góc quay $\alpha = 2\pi/3 = 120^o$. Một cách tương tự, cấu hình I có thể chuyển sang cấu hình IV bằng cách thực hiện nối tiếp ba lần phép quay C_6 ($C_6 . C_6 . C_6 = C_6^3$) hay bằng cách thực hiện phép quay C_2 ($C_6^3 = C_2$) với góc quay $\alpha = 2\pi/2 = 180^O$.



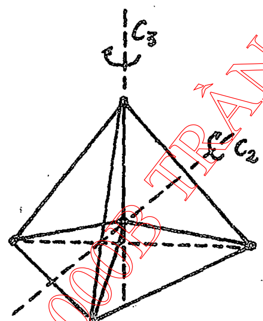
Phân tử FClSO



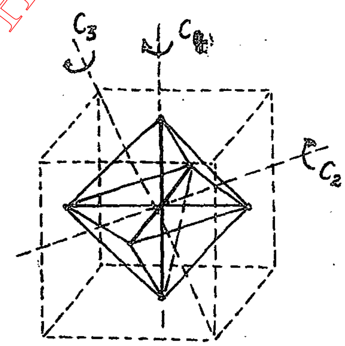
Phân tử AB_2 hình chữ V (H_2O) $1C_2$



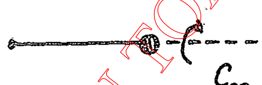
Phân tử phẳng tam giác (BF_3...), $1C_3$, $3C_2$



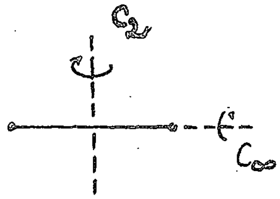
Phân tử tứ diện (CH_4, NH^+_4), $4C_3$, $3C_2$



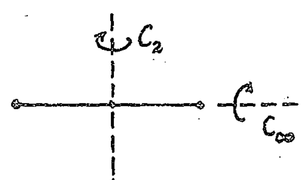
Phân tử bát diện (SF_6...) $3C_4$, $4C_3$ $3C_2$



(HCl, CO) $1C_\infty$



Phân tử thẳng (H_2, Cl_2,...) $1C_\infty$, ∞C_2



(CO_2, CS_2) $1C_\infty$, ∞C_2

Hình II-4. *Những trục quay của một số phân tử*

20°. ích ích

Cấu hình I có thể chuyển sang cấu hình I' đồng nhất với cấu hình ban đầu bằng cách thực hiện liên tiếp 6 phép quay C_6 (C_6^6), bằng cách thực hiện phép quay duy nhất $C_{6/6} = C_1$ với góc quay bằng $2\pi/1 = 360^0$ hay không thực hiện phép biến đổi nào cả. Nói chung phép biến đổi này được gọi là phép đồng nhất E.

• Trong một phân tử đối xứng thường có nhiều trục quay, trục quay có bậc n lớn nhất được gọi là *trục đối xứng chính*, những trục quay của một số phân tử được trình bày trong hình II-4.

• Phân tử FClSO được coi là phân tử không đối xứng; chỉ có một phép đối xứng duy nhất là phép đồng nhất E.

• Phân tử H_20 loại AB_2, hình chữ V có một trục đối xứng bậc 2.

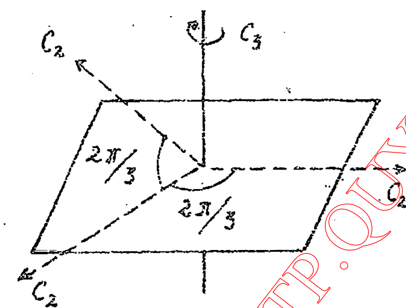
• Nhiều phân tử có trục đối xứng bậc 3. Phân tử phẳng tam giác AB_3 (BF_3, NO_3^-...) có một trục đối xứng bậc 3 (trục đối xứng chính) đi qua nguyên tử trung tâm A và thẳng góc với mặt phẳng phân tử và 3 trục đối xứng bậc 2, trùng với các đường phân giác của tam giác đều tạo bởi vị trí của 3 phối tử.

• Phân tử tứ diện AB_4 (CH_4, NH_4^+...) có 4 trục quay bậc 3 (qua 4 đỉnh và qua nguyên tử trung tâm A) và 3 trục quay bậc 2 (qua trung điểm của các cạnh đối diện).

• Phân tử bát diện AB_6 (SF_6, PCl_6^-, $[Fe(CN)_6]_4^-$,...) có 3 trục quay bậc 4 (qua tâm và các đỉnh đối diện), 4 trục quay bậc 3 và 6 trục quay bậc 2.

• Đối với những phân tử thẳng (HCl, H_2, CO_2...) thì trục phân tử là trục quay bậc ∞ (vô hạn), với một góc quay bất kì phân tử vẫn trùng với chính nó. Riêng đối với phân tử thẳng H_2, Cl_2, CO_2 (có tâm đối xứng) thì phân tử còn có một số vô hạn các trục quay C_2, qua tâm phân tử và thẳng góc với trục phân tử.

• Ta đã xét phân tử phẳng AB_3, phân tử có một trục C_3 và ba trục C_2, thực ra nếu phân tử có một trục C_3 và một trục C_2 thẳng góc với trục C_3 thì tự nhiên phân tử phải có thêm 2 trục C_2 khác cùng thẳng góc với trục C_3. Phân tử có trục C_3, vì khi quay các góc $2\pi/3$ và $4\pi/3$ phân tử trùng lên chính nó, nên chính trục C_2 đầu tiên cũng phải trùng lên chính nó, có nghĩa là phải tồn tại hai trục khác tương đương với trục C_2 thứ nhất. Trong trường hợp chung, *nếu phân tử có một phép đối xứng bất kì làm trục quay này biến thành trục quay kia thì các trục quay này tương đương với nhau.*



Hình II-5

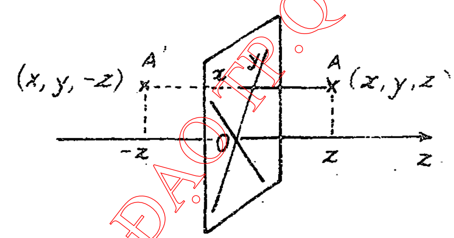
• Tương tự như trường hợp C_3, nếu có một trục đối xứng thẳng góc với trục C_5 hoặc C_7 thì sẽ tồn tại 4 hoặc 6 trục khác tương đương với trục nói trên. Đối với trường hợp C_n có n là số chẵn thì tình hình hơi khác. Ta giả thiết có trục C_2 thẳng góc với trục C_4 thì khi thực hiện phép quay C_4 ($\alpha = 2\pi/4$) trục C_2 này đến trùng với vị trí tương đương nghĩa là phân tử tồn tại một trục C'_2 khác. Tuy nhiên, nếu thực hiện phép quay C_4^2 (= C_2) thì trục C_2 đến trùng với vị trí ban đầu, và nếu thực hiện phép quay C_4^3 thì trục C_2' cũng đến trùng với vị trí ban đầu của nó. Điều đó có nghĩa là nếu có một trục C_2 thẳng góc với trục C_4 thì chỉ tồn tại một (mà không phải là ba) trục C_2 khác tương đương. Một cách tương tự, nếu có một trục C_2 thẳng góc với trục C_6 thì sẽ tồn tại 2 trục C_2 khác tương đương (cùng loại).

Như ta đã biết, phân tử benzen có trục C_6 đi qua trung tâm lục giác đều, thẳng góc với mặt phẳng phân tử và 6 trục C_2 thẳng góc với trục C_6, nằm trong mặt phẳng phân tử tuy nhiên, 6 trục này

thuộc 2 loại (một loại đi qua các đỉnh và một loại đi qua trung điểm của các cạnh đối diện) mỗi loại gồm 3 trục tương đương.

2. Mặt đối xứng σ và phép phản chiếu σ

• (Phản chiếu một điểm A toạ độ x, y, z qua mặt phẳng xy sẽ thu được điểm A' có toạ độ x, y - z).



Hình II-6. *Phản chiếu một điểm qua một mặt phẳng*

Sự phản chiếu tất cả các nguyên tử qua một mặt phẳng đi qua phân tử được gọi là *phép phản chiếu* (được kí hiệu là σ). Nếu qua phép phản chiếu đó tất cả các hạt nhân nguyên tử trong phân tử đều được đưa về những vị trí tương đương thì mặt phẳng trên được gọi là *mặt đối xứng* và cũng được kí hiệu là σ.

Sự phản chiếu hai lần liên tiếp qua cùng một mặt đối xứng sẽ đưa các hạt nhân nguyên tử về vị trí đồng nhất $\sigma^2 = E$.

• Đối với các phép phản chiếu và các mặt đối xứng người ta phân biệt 3 trường hợp sau:

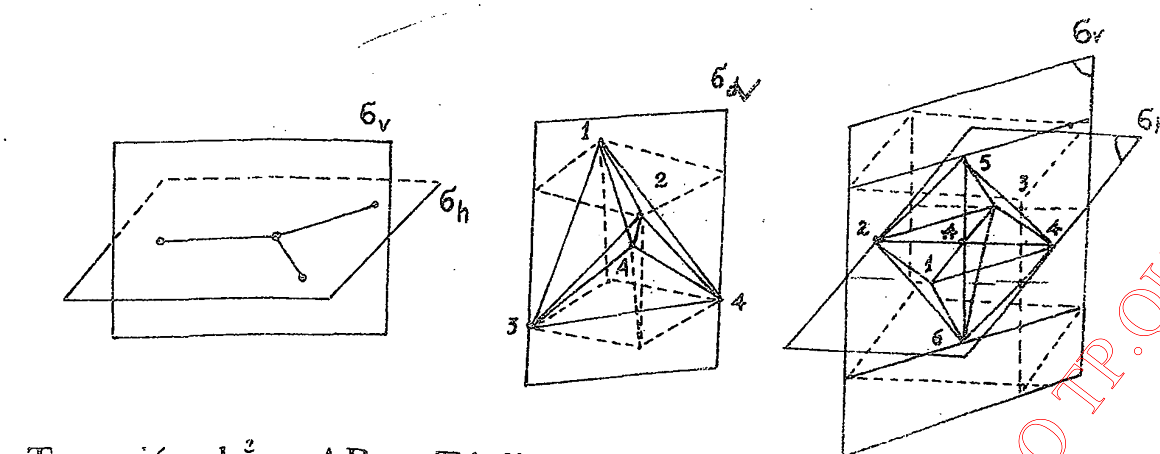
σ_h: mặt phẳng đối xứng nằm thẳng góc với trục đối xứng chính

σ_v: mặt phẳng đối xứng chứa trục đối xứng chính

σ_d: mặt phẳng đối xứng chứa trục đối xứng chính và chia đôi góc tạo bởi hai trục đối xứng bậc 2 nằm thẳng góc với trục đối xứng chính.

• Những mặt phẳng đối xứng đối với một số loại phân tử được trình bày trong hình II-7.

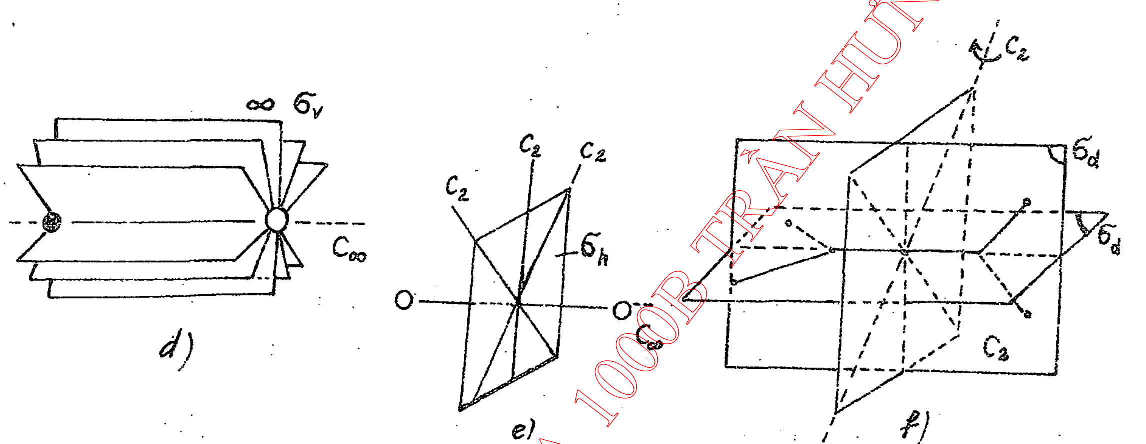
- Phân tử phẳng tam giác AB_3 (BF_3, NO_3^- ...) có một mặt đối xứng σ_h thẳng góc với trục đối xứng chính C_3 và 3 mặt đối xứng σ_v chứa trục đối xứng chính và các trục liên kết B–F. Mặt đối xứng σ_h chính là mặt phẳng phân tử.



Tam giác phẳng AB_3 (BF_3, NO_3^-) $1\sigma_h$, $3\sigma_v$
a)

Tứ diện AB_4 (CH_4, NH_4^+...) $6\sigma_v$
b)

Bát diện AB_6 (SF_6, PCl_6^-...) $3\sigma_h$, $6\sigma_v$
c)



d) e) f)

Phân tử thẳng

HCl, CO, ... $\infty\sigma_v$ (C_∞)

H_2, Cl_2, CO_2 $\infty\sigma_v$, $1\sigma_h$, (∞C_2, C_∞)

Alen ($H_2C{=}C{=}CH_2$) $2\sigma_d$

Hình II-7. *Những mặt đối xứng σ_h, σ_v, σ_d đối với một số phân tử*

- Phân tử bát diện AB_6 (SF_6, PCl_6^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$) có 3 mặt đối xứng σ_h và 6 mặt đối xứng σ_v.

Ba mặt đối xứng σ_h đều qua nguyên tử trung tâm A và lần lượt qua phối tử 1, 2, 3, 4 - 2, 6, 4, 5 - 1, 6, 3, 5

Một trong 6 mặt đối xứng σ_v đi qua nguyên tử A, các phối tử 5, 6 và trung điểm các cạnh 1 - 2; 3 - 4.

Một mặt đối xứng σ_v khác đi qua nguyên tử A, các phối tử 1, 3 và trung điểm các cạnh 4 - 6, 2 - 5...

- Phân tử alen $H_2C=C=CH_2$ có 2 mặt đối xứng σ_d.

- Phân tử tứ diện AB_4 có 6 mặt đối xứng σ_d, các mặt đối xứng này đều đi qua nguyên tử trung tâm A và lần lượt qua 2 phối tử sau đây: 1 và 2, 1 và 3, 1 và 4, 2 và 3, 2 và 4, 3 và 4.

- Các phân tử thẳng (HCl, H_2, CO_2) có vô số mặt đối xứng σ_v và các phân tử có tâm đối xứng (H_2, CO_2) còn có một mặt đối xứng σ_h thẳng góc với trục phân tử và qua tâm i. (H.II-7 d, e).

• Tương tự như trường hợp trục đối xứng, nếu phân tử có một phép đối xứng nào đó đưa mặt phẳng đối xứng này đến trùng với mặt phẳng đối xứng khác thì các mặt phẳng đối xứng trên tương đương với nhau.

- Trong phân tử BF_3, với các phép quay C_3, mặt phẳng đối xứng σ_v này biến thành mặt đối xứng σ_v khác. Vì vậy 3 mặt phẳng đối xứng σ_v tương đương với nhau. Điều này cũng đúng đối với phân tử tháp tam giác NH_3, trong khi đó, 2 mặt đối xứng σ_v trong phân tử H_2O thì không tương đương vì phép đối xứng C_2 không đưa mặt đối xứng này đến trùng với mặt đối xứng khác. Trong phân tử benzen, 3 mặt đối xứng σ_v đi qua các đỉnh đối diện thì tương đương với nhau trong khi đó 3 mặt đối xứng σ_v đi qua trung điểm các cạnh cũng tương đương.

3. Phép phản chiếu quay S_n và trục phản chiếu quay S_n

• Sự tổ hợp (theo thứ tự bất kì) của phép quay C_n chung quanh một trục đi qua phân tử (với một góc quay $2\pi/n$) và phép phản chiếu các nguyên tử qua một mặt phẳng thẳng góc với trục trên được gọi là *phép phản chiếu quay* và được kí hiệu là S_n:

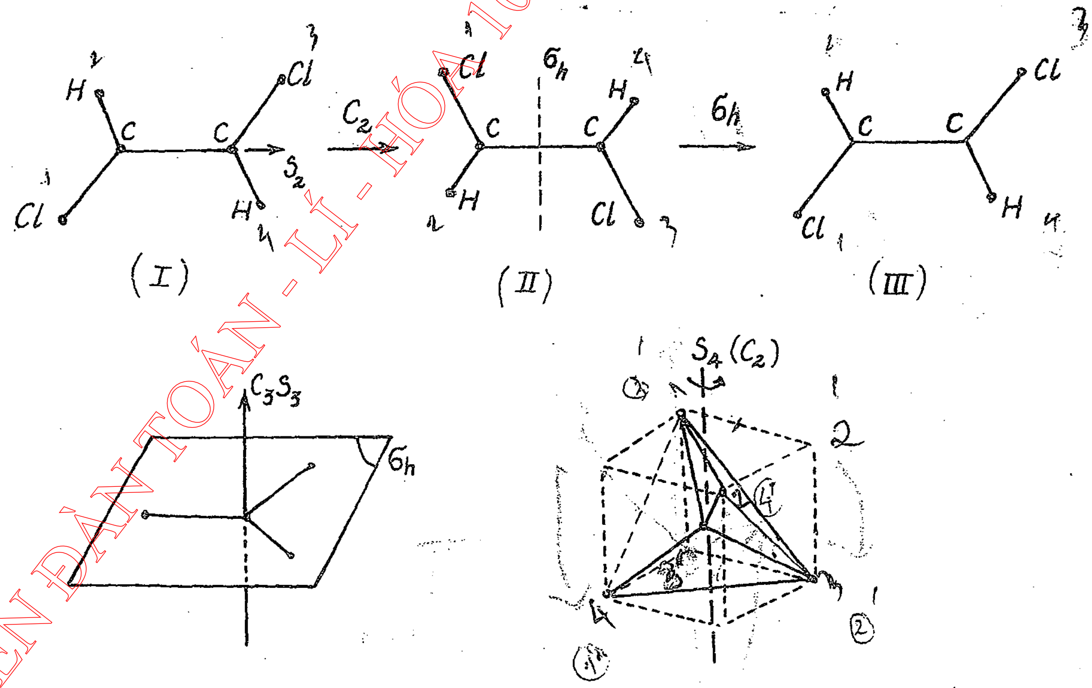
$$S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n$$

Trục trên được gọi là *trục phản chiếu quay* và cũng được kí hiệu là S_n.

Như ta đã biết, phân tử BF_3 có trục đối xứng C_3 và mặt đối xứng σ_h thẳng góc với trục đối xứng trên. Nếu quay phân tử một góc $2\pi/3$ và sau đó phản chiếu các nguyên tử qua mặt phẳng σ_h (chính là mặt phẳng phân tử) thì phân tử trùng lên chính nó. Như vậy phân tử có trục quay S_3.

• Trong trường hợp chung, nếu phân tử có mặt đối xứng σ_h thì trục đối xứng C_n (thẳng góc với σ_h) đồng thời là trục đối xứng S_n.

Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, mặc dù phân tử không có trục đối xứng C_n và mặt đối xứng σ tương ứng riêng rẽ nhưng phân tử vẫn có thể có trục đối xứng S_n. Chẳng hạn, ta xét phân tử trans-đicloetilen CHCl=CHCl, trục C–C không phải là trục đối xứng C_2 và mặt phẳng qua trung điểm của trục C–C và thẳng góc với trục này cũng không phải là mặt phẳng đối xứng σ_h của phân tử, tuy nhiên, trục này vẫn là trục quay S_2.



Hình II-8. *Trục quay phản chiếu S_n*

Khi thực hiện phép quay C_2 ($\alpha = 180°$) từ cấu hình (I) ta có cấu hình (II) và khi liên tiếp thực hiện phép phản chiếu σ_h ta được cấu hình (III) nghĩa là phân tử trùng lên chính nó. Như ta đã biết, phân tử tứ diện AB_4 có 3 trục quay C_2 (+4 trục quay C_3) và không có trục quay C_4 cũng như không có mặt đối xứng thẳng góc với trục C_2, tuy nhiên mỗi trục C_2 lại đồng thời là một trục quay phản chiếu S_4. Khi quay một góc $\alpha = 2\pi/4$ (=90°) chung quanh trục này và phản chiếu qua mặt phẳng thẳng góc với trục trên, phân tử lại trùng lên chính nó.

• Theo định nghĩa ta có: $S_n = \sigma_h.C_n$ nếu thực hiện n lần phép quay phản chiếu ta có: $S_n^n = \sigma_h^n.C_n^n = \sigma_h^n$ (vì $C_n^n = E$). Do đó nếu bậc của trục quay phản chiếu chẵn (n chẵn) thì $\sigma_h^n = E$ và do đó $S_n^n = E$.

Nếu n lẻ thì $\sigma_h^n = \sigma_h$ và do đó $S_n^n = \sigma_h$.

Như vậy ta thấy rằng chỉ khi n chẵn thì phép quay phản chiếu n lần mới đưa phân tử về vị trí đồng nhất (với vị trí ban đầu) còn nếu n lẻ thì n phép quay phản chiếu tương đương với một phép phản chiếu σ đơn giản qua một mặt phẳng thẳng góc với trục quay.

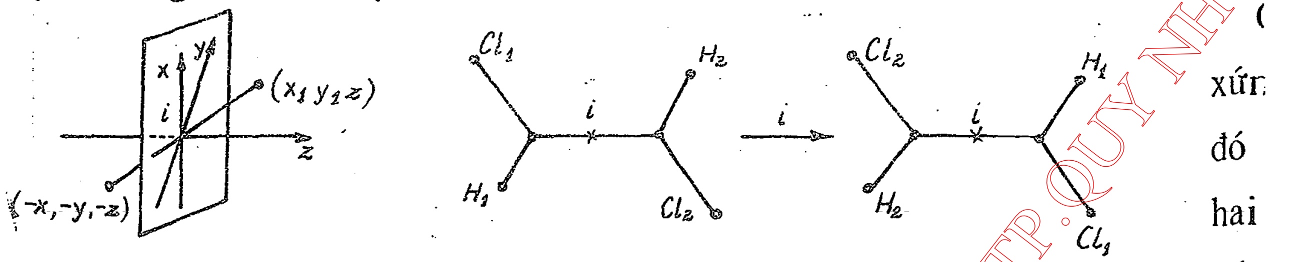
4. Tâm đối xứng i và phép đảo chuyển i

Phản chiếu một điểm qua một tâm điểm i là biến đổi vị trí của điểm này, toạ độ (x, y, z) sang vị trí có toạ độ (-x, -y, -z) khi gốc toạ độ đặt trùng với tâm i.

Hai điểm có toạ độ (x, y, z) và (-x, -y, -z) khi đó được coi là đối xứng với nhau đối với tâm i.

Nếu phân tử có một tâm điểm i mà qua đó, sự phản chiếu tất cả các nguyên tử đưa phân tử trùng lên chính nó thì tâm điểm i được gọi là *tâm đối xứng i* của phân tử và phép phản chiếu phân tử qua tâm đối xứng i được gọi là *phép đảo chuyển i*.

Nếu thực hiện hai phép đảo chuyển liên tiếp thì phân tử trở về vị trí đồng nhất với vị trí ban đầu: $i.i = i^2 = E$.

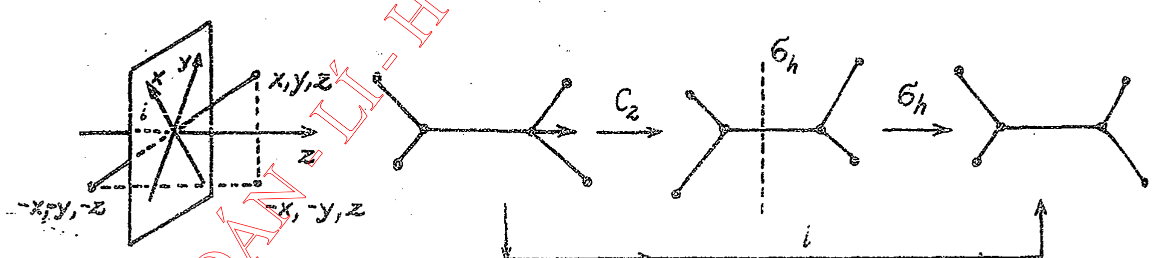


Hình II-9. *Phép phản chiếu qua tâm điểm i và phép đảo chuyển i qua tâm đối xứng*

•Nhiều phân tử có tâm đối xứng i, thí dụ H_2; trans-đicloetilen (ví dụ trên), XeF_4 (vuông phẳng), C_6H_6, AB_6 (bát diện),...

Tại tâm đối xứng có thể có nguyên tử (XeF_4, AB_6) hay không có nguyên tử (H_2, CHCl=CHCl, benzen,...)

Từ hình vẽ dưới đây ta dễ dàng thấy rằng phép đảo chuyển i chính là sự tổ hợp của phép quay C_2 và phép phản chiếu qua mặt phẳng thẳng góc với trục C_2 và qua tâm i (giao điểm của trục C_2 và mặt phẳng trên). Điều đó cũng có nghĩa là phép đảo chuyển i đồng nhất với phép quay phản chiếu S_2 ($= C_2.\sigma_h$).



Hình II.10. *Phép đảo chuyển i là tổ hợp của phép quay C_2 và phép phản chiếu σ_h.*

$$(x, y, z) \xrightarrow{C_2} (-x, -y, z) \xrightarrow{\sigma_h} (-x, -y, -z)$$

$$(x, y, z) \xrightarrow{\quad i \quad} (-x, -y, -z)$$

5. Tích của các phép đối xứng

Ở trên, ta đã thường nói đến sự thực hiện liên tiếp hai phép đối xứng. Theo thuật ngữ khái quát (của lí thuyết nhóm) người ta gọi đó là phép "nhân" các phép đối xứng đó. Nếu kết quả thực hiện hai phép đối xứng này trùng với kết quả thực hiện của phép đối xứng thứ ba duy nhất thì phép đối xứng này được gọi là tích của 2 phép đối xứng trên, ví dụ:

$$\left.\begin{array}{r} C_2\sigma_h(x, y, z) = (-x, -y, -z) \\ i(x, y, z) = (-x, -y, -z) \end{array}\right\} C_2\sigma_h = i$$

Trong trường hợp chung: $RS = T$ thì T là tích của hai phép đối xứng R và S.

• Theo quy ước thống nhất chung, phép đối xứng nào viết trước thì thực hiện sau, phép đối xứng nào viết sau thì thực hiện trước.

Ví dụ, khi viết $C_2\sigma_h$ thì ta hiểu: phép phản chiếu σ_h thực hiện trước và sau đó mới thực hiện phép quay C_2.

• Trong trường hợp, sự đảo thứ tự tiến hành hai phép đối xứng không làm thay đổi kết quả biến đổi thì hai phép đối xứng trên (hay phép nhân tương ứng) được coi là có *tính giao hoán*:

$RS = SR$ (S, R giao hoán).

Ví dụ hai phép đối xứng C_2 và σ_h được nói ở trên có tính giao hoán: $C_2\sigma_h = \sigma_h C_2 = i$.

Ngược lại, sự đảo thứ tự tiến hành hai phép đối xứng không dẫn đến cùng một kết quả thì hai phép đối xứng (hay phép nhân tương ứng) có *tính không giao hoán*: $RS \neq SR$ (S, R không giao hoán)

BÀI TẬP

II. 1. Hãy cho biết tích của các phép đối xứng sau đây:

a) $C_2\sigma_h$ b) $C_3\sigma_h$ c) C_2i

2. Hãy cho biết phép đối xứng tương đương với:

a) S_4^4 b) S_3^3

III. ĐỊNH NGHĨA VÀ ĐỊNH LÍ CƠ SỞ CỦA LÍ THUYẾT NHÓM

§1. ĐỊNH NGHĨA NHÓM

Trong toán học, *nhóm là một tập hợp các phần tử A, B, C, E,... thường được kí hiệu là G{A, B, C, E...} và một định luật hợp thành xác định trong nhóm, thường được gọi là phép "nhân", thoả mãn 4 điều kiện sau đây:*

1. *Tích của hai phần tử bất kì cũng như bình phương* (hay nói chung, mọi luỹ thừa) *của mỗi phần tử thuộc nhóm cũng đều là một phần tử của nhóm.*

Chẳng hạn AB = D; A^2 = E (D, E cũng là các phần tử của nhóm). Khái niệm "nhân" và "tích" ở đây là những khái niệm khái quát, không nhất thiết phải có ý nghĩa như các phép nhân và tích trong số học hay đại số. Ta đã biết sự thực hiện liên tiếp hai phép đối xứng R và S lên một cấu hình nào đó cũng được gọi là phép nhân hai phép đối xứng đó và nếu kết quả của việc thực hiện liên tiếp hai phép đối xứng đó trùng với kết quả thực hiện phép đối xứng thứ ba T thì phép đối xứng này được coi là tích của hai phép đối xứng trên: RS = T. Phép "nhân" có thể là giao hoán RS = SR nhưng thường là không giao hoán RS ≠ SR vì vậy khi viết thứ tự của hai phần tử phải theo một quy ước thống nhất chung. Khi viết RS người ta nói S nhân trái với R và khi viết SR người ta nói S nhân phải với R. Đối với các phép đối xứng, như đã nói ở phần trên, khi viết RS người ta hiểu là thực hiện phép đối xứng S trước rồi sau đó mới thực hiện phép đối xứng R.

2. *Phép "nhân" có tính kết hợp: A(BC) = (AB)C*

Điều đó có nghĩa là ta có thể nhân hay tổ hợp 2 phần tử B và C theo thứ tự BC rồi sau đó tổ hợp tích S đó với A theo thứ tự AS hay ta có thể tổ hợp A với B trước theo thứ tự AB rồi sau đó tổ hợp tích R thu được với C theo thứ tự RC. Với hai cách đó ta đều thu được cùng một kết quả (Vì vậy, không cần thiết phải viết dấu ngoặc).

3. *Trong nhóm phải có một phần tử đơn vị duy nhất*, kí hiệu là E sao cho XE = EX = X với mọi phần tử X thuộc nhóm. Điều đó có nghĩa là khi nhân E với mỗi phần tử thuộc nhóm thì phần tử này phải không đổi (tương tự như số 1 trong phép nhân, số 0 trong phép cộng đại số hay số học: 1.X = X; 0 + X = X)

4. *Mỗi phần tử X thuộc nhóm đều phải có một phần tử nghịch đảo tương ứng, kí hiệu là X^{-1} cũng là một phần tử của nhóm sao cho:* $X.X^{-1} = X^{-1}.X = E$

Trong nhóm, nếu R là phần tử nghịch đảo của S thì S cũng là phần tử nghịch đảo của R.

• Theo một định lí của lí thuyết nhóm: *nghịch đảo của tích hai hay nhiều phần tử thuộc nhóm thì bằng tích các nghịch đảo của chúng nhưng theo thứ tự ngược lại.*

$$(ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

Để đơn giản, khi chứng minh ta xét tích của 3 phần tử: ABC = D (1)
Nhân phải hai vế của hệ thức (1) với $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ ta có:

$ABCC^{-1}B^{-1}A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$, vì $C.C^{-1} = E$, nên:

$ABEB^{-1}A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$, vì $E.B^{-1} = B^{-1}$, nên:

$ABB^{-1}A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$, vì $BB^{-1} = E$ nên:

$AE.A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$, vì $EA^{-1} = A^{-1}$ nên:

$AA^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$, vì $AA^{-1} = E$ nên:

$E = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$

Vì theo hệ thức trên, tích của D và $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ bằng E nên $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ là nghịch đảo của D nghĩa là nghịch đảo của ABC.

$D^{-1} = (ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$

• Để làm ví dụ, ta xét một nhóm toán học đơn giản: Chẳng hạn, với luật hợp thành là phép cộng đại số thì tất cả các số nguyên: dương, âm và số 0 tạo thành một nhóm.

Ta dễ dàng thấy rằng 4 điều kiện hay 4 tiêu chuẩn của nhóm đều được thoả mãn:

1. Tổng đại số hai số nguyên bất kì đều là một số nguyên.
2. Phép tổ hợp (phép cộng đại số) có tính kết hợp:

$$(+2) + [(+5) + (-1)] = [(+2) + (+5)] + (-1) = +6$$

3. Với phép cộng đại số, phần tử đơn vị là số 0

$$0 + n = n + 0 = n$$

4. Mỗi số nguyên n đều có một nghịch đảo là [−n] vì:

$$n + (-n) = 0$$

§2. NHÓM ĐỐI XỨNG PHÂN TỬ

• Với một cấu trúc hình học xác định, mỗi phân tử có một số yếu tố đối xứng và từ đó có một số phép đối xứng xác định. Tập hợp các phép đối xứng này thoả mãn 4 điều kiện của nhóm và lập thành một nhóm gọi là *nhóm đối xứng*.

Vì khi thực hiện các phép đối xứng đối với phân tử thì ít nhất phải có một điểm không đổi nên các nhóm đối xứng này gọi là các *nhóm điểm đối xứng*.

• Trước hết ta cần nhớ lại một số điểm sau đây:

- Phép đồng nhất E là phép biến đổi đối xứng đưa phân tử về cấu hình đồng nhất với cấu hình ban đầu nghĩa là không làm thay

đổi vị trí của các nguyên tử. Vì vậy, sự tổ hợp phép đồng nhất E với mọi phép đối xứng khác đều cho kết quả đồng nhất với kết quả thu được khi thực hiện một mình phép đối xứng trên, ví dụ: $EC_2 = C_2$; $E\sigma = \sigma$; $Ei = i$, $EE = E$..... Do đó phép đồng nhất E giữ vai trò của phần tử đơn vị của nhóm. Mỗi phân tử đều phải có phép đồng nhất E.

• Nhiều phép đối xứng khi thực hiện hai lần liên tiếp sẽ đưa phân tử về cấu hình đồng nhất với cấu hình ban đầu: $\sigma\sigma = \sigma^2 = E$; $ii = i^2 = E$; $C_2C_2 = C_2^2 = E$.

Ta thấy ngay, phần tử nghịch đảo của σ chính là σ ($\sigma^{-1} = \sigma$), của i chính là i ($i^{-1} = i$) của C_2 chính là C_2 ($C_2^{-1} = C_2$).

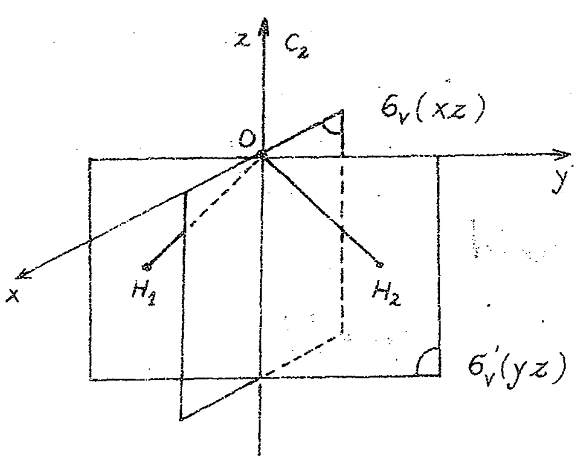
- Đối với phép đối xứng C_n ta có $C_n^n = E$, do đó $C_n^m . C_n^{n-m} = C_n^n = E$. Điều đó có nghĩa là C_n^m là nghịch đảo của C_n^{n-m} hay ngược lại.

- Tích của hai phép đối xứng có tính kết hợp.

• Dưới đây ta xét 4 tiêu chuẩn của nhóm đối với một số ví dụ cụ thể về nhóm điểm đối xứng.

• Trong ví dụ thứ nhất ta xét phân tử H_2O.

Phân tử H_2O có một trục quay C_2 tạo ra 2 phép quay: C_2 và $C_2^2 = E$ hai mặt đối xứng thẳng góc với nhau và chứa trục C_2 tạo ra hai phép đối xứng $\sigma_v(xz)$ và $\sigma'_v(yz)$ kí hiệu là σ và σ'. Phân tử như vậy có 4 phép đối xứng E, C_2, σ, σ'. Nhóm điểm có 4 phép đối xứng này được gọi là nhóm C_{2v}.



Hình III-1. *Các yếu tố đối xứng của phân tử H_2O*

Tập hợp tất cả các tích của mỗi phần tử của một nhóm với chính nó và với tất cả các phần tử khác được hệ thống hoá thành một bảng gọi là *bảng nhân* của nhóm đó . Dưới đây là bảng nhân của nhóm C_{2v}.

Bảng III-1. Bảng nhân của nhóm C_{2v}.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

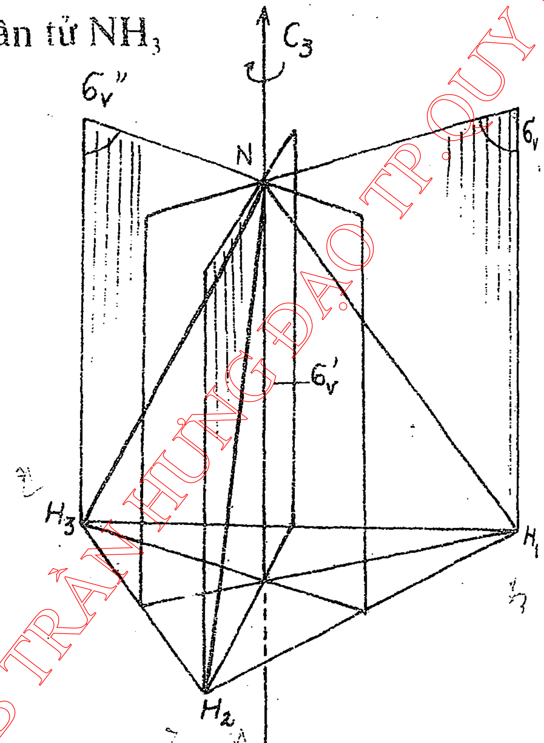
Hàng đầu và cột đầu (phía trái) ghi tên các phép đối xứng (các phần tử) của nhóm. Ta lần lượt nhân tất cả các phần tử ghi ở hàng đầu với từng phần tử ghi ở cột đầu. Các tích được ghi ở các vị trí tương ứng. Ví dụ $C_2\sigma_v' = \sigma_v$. Theo quy ước chung, phép đối xứng ghi ở hàng đầu (σ') thực hiện trước và viết ở phía sau. Thông thường ta dễ dàng xác định các tích của hai phép đối xứng bất kì, với ví dụ trên, khi thực hiện phép σ_v', các nguyên tử O, H_1, H_2 đều giữ nguyên vị trí (vì các nguyên tử này nằm trên mặt phẳng σ_v') và sau đó khi thực hiện phép quay C_2 thì H_1 và H_2 đổi vị trí cho nhau. Kết quả này đồng nhất với kết quả của phép phản chiếu σ_v. Do đó $C_2\sigma_v' = \sigma_v$. Ta dễ dàng thấy rằng tích của hai phần tử cũng là một phần tử thuộc nhóm. Trong bảng nhân nhóm ta thấy ở mỗi hàng hay ở mỗi cột mỗi phần tử đều có mặt và chỉ có mặt một lần.

Vì trong trường hợp này mỗi phần tử trùng với nghịch đảo của chính nó nên các tích E đều nằm trên đường chéo của bảng. Trong trường hợp $X^{-1} \neq X$ thì các tích E cũng nằm đối xứng với đường chéo đó.

Từ bảng nhân nhóm này ta dễ dàng thấy rằng các phép đối xứng của phân tử thoả mãn 4 tiêu chuẩn của một nhóm toán học vì vậy tập hợp các phép đối xứng đó tạo thành một nhóm.

• Tiếp theo ta xét trường hợp phân tử NH_3

Phân tử NH_3 có trục đối xứng C_3 tạo ra 3 phép quay C_3^1, C_3^2, $C_3^3 = E$, có 3 mặt đối xứng σ_v chứa trục đối xứng C_3 (trục đối xứng chính) và đi qua các nguyên tử H_1, H_2, H_3. Gọi các mặt σ_v tương ứng là σ_v, σ_v', σ_v''. Ba mặt đối xứng trên tạo ra 3 phép phản chiếu cũng kí hiệu là σ_v, σ_v', σ_v''. 6 phép đối xứng này tạo nên một nhóm đối xứng (có tên là C_{3v})



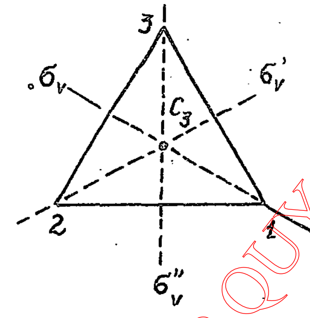
Hình III-2. *Các yếu tố đối xứng trong phân tử NH_3*

$C_{3v}\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$

Kết quả nhân mỗi phép đối xứng với chính nó và với các phép đối xứng khác được tóm tắt trong bảng nhân sau đây.

Bảng III-2 Bảng nhân của nhóm C_{3v}

C_{3v}	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
E	E	C_3	C_3^2	σ_v	σ_v'	σ_v''
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_v''	σ_v	σ_v'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_v'	σ_v''	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	σ_v''	E	C_3	C_3^2
σ_v'	σ_v'	σ_v''	σ_v	C_3^2	E	C_3
σ_v''	σ_v''	σ_v	σ_v'	C_3	C_3^2	E



Hình III-3. *Các yếu tố đối xứng vẽ trên mặt phẳng*

Ở đây muốn dễ xác định các tích ta chỉ vẽ tam giác đáy (tam giác đều), trục C_3 thẳng góc với mặt giấy qua tâm của tam giác, biểu diễn bằng một chấm, các mặt đối xứng, thẳng góc với mặt giấy được biểu diễn bằng đường -----. Chẳng hạn ta xét tích σ_vC_3, với phép C_3 nguyên tử H_1 đến vị trí của nguyên tử H_2 và khi phản chiếu tiếp qua mặt phẳng σ_v thì nguyên tử đó sẽ đến vị trí của nguyên tử H_3. Vì từ vị trí 1 chuyển đến vị trí 3 nên tích của hai phép đối xứng đó đồng nhất với phép phản chiếu σ_v': $\sigma_vC_3 = \sigma_v'$.

Ta cần lưu ý là ở đây có một số phép nhân không giao hoán, vì vậy ta cần chú ý đến quy ước chung, thực hiện phép đối xứng ghi ở hàng đầu trước rồi sau mới thực hiện phép đối xứng ghi ở cột đầu.

Bảng nhân này cũng cho thấy:

- Trên mỗi hàng hay trên mỗi cột, mọi phần tử của nhóm đều có mặt và chỉ có mặt một lần.

- Tích E nằm trên đường chéo của bảng hay nằm đối xứng với đường chéo đó.

Ta dễ dàng thấy rằng các phép đối xứng của phân tử NH_3 thoả mãn 4 điều kiện hay 4 tiêu chuẩn của một nhóm.

§3. CẤP CỦA NHÓM

Nhóm có thể là hữu hạn hay vô hạn tuỳ theo số phần tử của nhóm là hữu hạn hay vô hạn. Số phần tử của nhóm được gọi là *cấp của nhóm*, cấp của *nhóm hữu hạn* thường được kí hiệu là *h*. Nhóm vô hạn có các phần tử biến thiên một cách liên tục nên được gọi là *nhóm liên tục*.

Hai nhóm được xét ở trên là các nhóm hữu hạn.

Nhóm C_{2v} có 4 phần tử, cấp của nhóm h = 4.

Nhóm C_{3v} có 6 phần tử, cấp của nhóm h = 6.

Ta đã biết, các phân tử thẳng có một số vô hạn mặt đối xứng σ_v và riêng đối với các phân tử thẳng có tâm đối xứng như H_2, CO_2,... còn có một số vô hạn các trục đối xứng C_2. Số phần tử của nhóm như vậy là vô hạn. Các phân tử này thuộc các nhóm liên tục.

§4. NHÓM GIAO HOÁN

Trong 2 ví dụ được xét ở trên ta thấy đối với nhóm C_{2v} (H_2O) tất cả các phép nhân đều giao hoán, ví dụ $\sigma_vC_2 = C_2\sigma_v = \sigma_v'$; $\sigma_v'\sigma_v = \sigma_v\sigma_v' = C_2$... trong một nhóm nếu tất cả các phép nhân đều giao hoán XY = YX thì nhóm đó gọi là *nhóm giao hoán* hay *nhóm Abel*. Nhóm C_{2v} như vậy là nhóm giao hoán.

Trong nhóm C_{3v} có một số phép nhân không giao hoán, ví dụ $\sigma_vC_3 = \sigma_v'$, $C_3\sigma_v = \sigma_v''$ nghĩa là $\sigma_vC_3 \neq C_3\sigma_v$. Trong một nhóm nếu không phải tất cả các phép nhân là giao hoán thì nhóm này là *nhóm không giao hoán*. Nhóm C_{3v} như vậy là nhóm không giao hoán.

§5. NHÓM TUẦN HOÀN

Trong một nhóm nếu mọi phần tử đều là những luỹ thừa khác nhau của cùng một phần tử X nào đó:

$$X, X^2, X^3, ..., X^{n-1}, X^n = E$$

thì nhóm này gọi là *nhóm tuần hoàn* hay *nhóm xiclic*. Nhóm tuần hoàn luôn luôn là nhóm giao hoán.

$X^nX^m = X^mX^n$. Tập hợp tất cả các phần tử của nhóm gọi là *chu*

kì của X, số nguyên n nhỏ nhất sao cho $X^n = E$ được gọi là *cấp của phần tử X*, đồng thời cũng là *cấp của nhóm* tuần hoàn.

Có những nhóm đối xứng được gọi là các nhóm C_n, phân tử chỉ có một trục đối xứng C_n và từ đó có n phép đối xứng: C_n, C_n^2, C_n^3, ..., C_n^{n-1}, C_n^n (= E). Vì mọi phần tử đều là luỹ thừa của C_n nên nhóm đó là nhóm tuần hoàn. Ví dụ, các phân tử như H_2O_2, $CH_2=CCl_2$ chỉ có một trục đối xứng C_2 và do đó có 2 phép đối xứng đều là luỹ thừa của C_2: C_2, C_2^2 (= E). Các phân tử này thuộc nhóm tuần hoàn C_2.

§6. NHÓM CON HAY PHÂN NHÓM

• Một tập hợp nhỏ các phần tử của một nhóm G nếu cũng thoả mãn 4 tiêu chuẩn của nhóm đối với phép nhân của G thì được gọi là *nhóm con* hay *phân nhóm* của nhóm G. Cùng một phần tử của G có thể thuộc nhiều nhóm con khác nhau. Đặc biệt, mọi nhóm con đều chứa phần tử đơn vị E của G. Riêng phần tử đơn vị E của G cũng được coi là một nhóm con của G nhưng là một nhóm con không thực sự. Cấp g của nhóm con phải là ước số nguyên của h, cấp của nhóm: h/g = k, k là số nguyên.

Ví dụ: Nhóm C_4 (gồm 4 phần tử {E, C_4, C_2, C_4^3}, g = 4) là một nhóm con hay phân nhóm của nhóm C_{4v}, gồm 8 phần tử {E, C_4, C_2, C_4^3, σ_v, σ_v', σ_d, σ_d'} h = 8. Ta thấy 8/4 = 2 (nguyên)

§7. TÍCH TRỰC TIẾP CỦA HAI NHÓM KHÁC NHAU

• Cho nhóm G_1 có h_1 phần tử: $G_1\{R_1, R_2, \ldots, R_{h_1}\}$

và nhóm G_2 có h_2 phần tử: $G_2\{S_1, S_2, \ldots, S_{h_2}\}$

Với giả thiết là mỗi phần tử của nhóm này giao hoán với mọi phần tử của nhóm kia và trừ phần tử E của mỗi nhóm, các phần tử khác của nhóm này đều khác các phần tử của nhóm kia.

Ta thành lập tích hai phần tử R_iS_j ($i = 1, 2, ..., h_1$, $j = 1, 2, ..., h_2$) mỗi phần tử thuộc một nhóm. Tập hợp h_1h_2 tích đó tạo thành một nhóm mới kí hiệu là $G = G_1 \times G_2$, được gọi là *tích trực tiếp* của hai nhóm G_1 và G_2. Mỗi nhóm G_1, G_2 đều trở thành nhóm con thực sự của nhóm $G = G_1 \times G_2$.

Ví dụ: nhóm đối xứng $C_{2h}\{E, C_2, i, \sigma_h\}$ là tích trực tiếp của hai nhóm C_2 $\{C_2, C_2^2 (=E)\}$ và C_i $\{E, i\}$

(Phân tử Trans-đicloetilen CHCl=CHCl thuộc nhóm C_{2h})

§8. PHẦN TỬ TƯƠNG ĐƯƠNG, LỚP CỦA NHÓM

• Hai phần tử A và B trong một nhóm gọi là *tương đương* hay *liên hợp với nhau* nếu trong nhóm có phần tử X sao cho:

$$B = X^{-1}AX \qquad (1)$$

Phép biến đổi này được gọi là *phép biến đổi đồng dạng*. Người ta nói: A được biến đổi đồng dạng thành B qua X.

Nếu nhân trái hai vế với X và nhân phải với X^{-1} ta có:

$XBX^{-1} = XX^{-1}AXX^{-1} = EAE = A$, nghĩa là:

$$A = XBX^{-1} \qquad (2)$$

Vì mỗi phần tử trong nhóm đều có một phần tử nghịch đảo nên nếu Y là phần tử nghịch đảo của X ($Y = X^{-1}$, $Y^{-1} = X$) ta sẽ có:

$$A = Y^{-1}BY \qquad (3)$$

Vì từ (1) suy ra (3) nên người ta nói: Nếu A liên hợp với B thì B cũng liên hợp với A.

mọi ần tử 2, ..., hành tiếp con a hai hay gười nên : B thì

Vì ba hệ thức trên tương đương với nhau nên nếu chỉ có một trong ba hệ thức đó ta cũng có thể kết luận là A và B tương đương với nhau.

• Một cách chặt chẽ toán học người ta còn nói: *mỗi phần tử của nhóm đều tương đương* với chính nó. Điều đó có nghĩa là, đối với mỗi phần tử A bất kì thuộc nhóm ta đều phải có:

$$A = X^{-1}AX \qquad (4)$$

Thực vậy, nếu nhân trái hai vế với A^{-1} ta có:

$$A^{-1}A = A^{-1}X^{-1}AX \text{ hay}$$

$$E = (XA)^{-1}(AX)$$

Điều kiện này chỉ thoả mãn khi AX = XA nghĩa là phần tử X giao hoán với A. Như ta đã biết, trong một nhóm ít nhất cũng có phần tử đơn vị E giao hoán với A. Vì vậy hệ thức (4) luôn luôn được thoả mãn.

• Ở đây ta cũng cần nói đến định lí sau:

Nếu *A liên hợp với B và B liên hợp với C thì A liên hợp với C.*

Điều này cũng có nghĩa là nếu B liên hợp với A và C thì A và C liên hợp với nhau.

Thật vậy, nếu A liên hợp với B ta có: $A = X^{-1}BX$

hay: $B = XAX^{-1}$ (a)

Nếu B liên hợp với C ta có: $B = Y^{-1}CY^{1}$ (b)

Cân bằng (a) và (b) ta có: $XAX^{-1} = Y^{-1}CY$ (c)

Nhân trái hai vế với X^{-1} và nhân phải với X ta có:

$$X^{-1}XAX^{-1}X = X^{-1}Y^{-1}CYX$$

hay $A = (YX)^{-1}C(YX)$

vì tích của hai phần tử cùng là một phần tử thuộc nhóm nên nếu ta

gọi Z = YX ta sẽ có:

$$A = Z^{-1}CZ$$

Điều đó có nghĩa là A liên hợp hay tương đương với C.

• *Tập hợp mọi phần tử liên hợp với nhau trong một nhóm được gọi là lớp của nhóm.* Ta cần lưu ý là:

- *Mỗi phần tử của nhóm chỉ có thể thuộc một lớp xác định.*

Một phần tử không thể đồng thời thuộc cả hai lớp vì nếu như vậy, phần tử này phải tương đương với tất cả các phần tử của cả hai lớp, hay chính xác hơn (theo định lí trên) tất cả các phần tử của cả hai lớp đều tương đương với nhau và như vậy chúng chỉ tạo thành một lớp duy nhất.

- *Phần tử đơn vị E của nhóm luôn tạo thành một lớp riêng.*

Vì $X^{-1}EX$ ($=X^{-1}X$) = E nên E chỉ tương đương với chính nó (X là phần tử bất kì thuộc nhóm).

- *Trong nhóm giao hoán (nhóm Abel) mỗi phần tử tạo thành một lớp riêng.*

Vì mọi phép nhân thuộc nhóm đều giao hoán nên

$X^{-1}AX = X^{-1}XA = EA = A$, mỗi phần tử như vậy chỉ tương đương với chính nó.

• Muốn xác định các lớp trong một nhóm ta phải xét từng phần tử một xem phần tử đó tương đương với các phần tử nào trong nhóm. Tuy nhiên ta lưu ý rằng phần tử đơn vị E chỉ tương đương với chính nó, luôn luôn tạo thành một lớp riêng nên không cần xét.

Ta giả dụ xét nhóm G với 4 phần tử G{E, A, B, C}

ví
lập
nhó
mỗ
lần
C_3^2
nhó
kết

Bắt đầu với phần tử A ta xét các tích: $E^{-1}A\,E =$

$A^{-1}A\,A =$

$B^{-1}\,A\,B =$

$C^{-1}\,A\,C =$

Tiếp theo đến phần tử B ta xét các tích: $E^{-1}\,B\,E^{-1} =$

$A^{-1}\,B\,A =$

$B^{-1}\,B\,B =$

$C^{-1}\,B\,C =$

Cuối cùng với phần tử C ta xét các tích: $E^{-1}\,C\,E =$

$A^{-1}\,C\,A =$

$B^{-1}\,C\,B =$

$C^{-1}\,C\,C =$

(trong đó các tích dạng $E^{-1}\,X\,E$ và $X^{-1}\,X\,X$ luôn luôn bằng X ví dụ: $E^{-1}AE = A$; $B^{-1}BB = B$)

Nếu giả dụ ta có $B^{-1}AB = C$ thì A và C tương đương với nhau.

• Để cụ thể ta xét hai nhóm đối xứng C_{2v} và C_{3v} mà ta đã thành lập bảng nhân nhóm ở III, §2.

Nhóm C_{2v} $\{E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'\}$. Như đã nói ở trên, nhóm C_{2v} là nhóm giao hoán, mỗi phần tử chỉ tương đương với chính nó nên mỗi phần tử tạo thành một lớp riêng. Nhóm C_{2v} có 4 lớp.

Nhóm C_{3v} $\{E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$

Vì đã biết, E lập thành một lớp riêng, nên không cần xét. Ta lần lượt xét các phép biến đổi đồng dạng đối với các phần tử C_3, C_3^2, σ_v, σ_v', σ_v''. Khi xét các tích ta có thể sử dụng bảng nhân của nhóm C_{3v}. Với bảng nhân này ta sẽ có tích của 2 phần tử và từ tính kết hợp của phép nhân ta xét tích của 3 phần tử: ABC = A(BC).

• Bắt đầu với C_3 ta xét lần lượt các tích $X^{-1}C_3X$ với X lần lượt là các phần tử E, C_3, C_3^2, σ_v, σ_v', σ_v''.

$$E\,C_3\,E = C_3$$
$$C_3^{-1}\,C_3\,C_3 = C_3$$
$$(C_3^2)^{-1}\,C_3\,C_3^2 = C_3$$
$$\sigma_v^{-1}\,C_3\,\sigma_v = C_3^2$$
$$\sigma'_v{}^{-1}\,C_3\,\sigma_v' = C_3^2$$
$$\sigma''_v{}^{-1}\,C_3\,\sigma_v'' = C_3^2$$

Kết quả cho thấy tất cả các tích đều là C_3 hay C_3^2. Điều đó có nghĩa là C_3 tương đương với chính nó và tương đương với C_3^2. Nói cách khác, kết quả cho *thấy C_3 và C_3^2 thuộc cùng một lớp.*

- Tiếp theo ta xét đến các phép biến đổi đồng dạng *đối với C_3^2*. Tuy nhiên, ta lưu ý là khi C_3 tương đương với C_3^2 thì C_3^2 cũng tương đương với C_3. Vì vậy các kết quả thu được chỉ có các phần tử C_3 (xuất hiện 3 lần) và C_3^2 (xuất hiện 3 lần).

Cùng với thứ tự trên ta có kết quả lần lượt là: C_3^2, C_3^2, C_3^2, C_3, C_3, C_3.

- Sau đây ta thực hiện các phép biến đổi đồng dạng *đối với σ_v*.

$$E\,\sigma_v\,E = \sigma_v$$
$$C_3^{-1}\,\sigma_v\,C_3 = \sigma_v''$$
$$(C_3^2)^{-1}\,\sigma_v\,C_3^2 = \sigma_v'$$
$$\sigma_v\,\sigma_v\,\sigma_v = \sigma_v$$
$$\sigma_v'\,\sigma_v\,\sigma_v' = \sigma_v''$$
$$\sigma_v''\,\sigma_v\,\sigma_v'' = \sigma_v'$$

Kết quả cho thấy là σ_v, σ_v', σ_v'' tương đương với nhau và do đó *σ_v, σ_v', σ_v'' thuộc cùng một lớp*. Tiếp theo ta phải xét đến các phép biến đổi đồng dạng đối với *σ_v'* và *σ_v''*. Tuy nhiên, cũng như trường hợp trên, vì σ_v đồng dạng hay liên hợp với σ_v' và σ_v'' thì σ_v' và σ_v'' cũng liên hợp với σ_v và liên hợp với nhau. Vì vậy khi *biến đổi đồng dạng σ_v'*, các kết quả thu được chỉ gồm các phần tử σ_v (xuất hiện 2 lần), σ_v' (xuất hiện hai lần) và σ_v'' (xuất hiện 2 lần). Với thứ tự trên, phép biến đổi cho các kết quả lần lượt là σ_v', σ_v, σ_v'', σ_v'', σ_v', σ_v.

Một cách tương tự, đối với phép *biến đổi đồng dạng* σ_v" với thứ tự trên ta lần lượt thu được các kết quả σ_v", σ_v', σ_v, σ_v', σ_v, σ_v".

Tóm lại, nhóm C_{3v} với 6 phần tử E, C_3, C_3^2, σ_v, σ_v', σ_v" có 3 lớp: E (một phần tử), C_3, C_3^2 (2 phần tử), σ_v, σ_v', σ_v" (3 phần tử). Vì các phần tử trong cùng một lớp tương đương với nhau nên đối với mỗi lớp người ta chỉ ghi kí hiệu của phần tử đại diện với hệ số viết trước chỉ số phần tử của lớp:

$$C_{3v}\ \{E, 2C_3, 3\sigma_v\}$$

Vì mỗi phần tử chỉ thuộc một lớp nên tổng số các phần tử của các lớp (cấp f của lớp) bằng số các phần tử hay cấp h của nhóm (1 + 2 + 3 = 6).

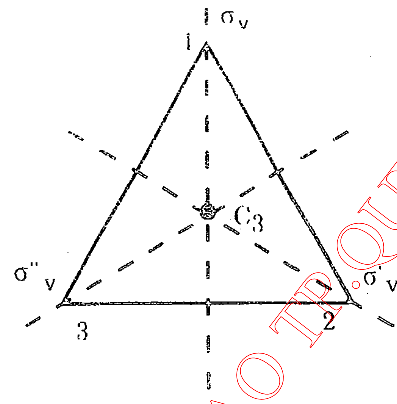
Các cấp của các nhóm đều phải là những ước số nguyên cấp của nhóm: h/f = k (k = số nguyên)

§9. Ý NGHĨA HÌNH HỌC CỦA LỚP ĐỐI XỨNG

• Ở trên ta đã xét cách xác định các lớp phần tử của nhóm bằng phương pháp biến đổi đồng dạng. Đó là phương pháp chung của lí thuyết nhóm toán học. Ta cũng đã vận dụng phương pháp này trong việc xác định lớp các phép đối xứng trong nhóm đối xứng phân tử. Tuy nhiên, lớp các phép đối xứng trong nhóm đối xứng có một ý nghĩa hình học đặc biệt. Dưới đây, ta xét ý nghĩa hình học các lớp của phép đối xứng cũng như phương pháp xác định lớp các phép đối xứng từ sự tồn tại của một số yếu tố đối xứng đặc biệt như trục 2 phía, các trục và các mặt phẳng đối xứng tương đương.

• Để cụ thể, ta trở lại ví dụ về phân tử NH_3 (tháp tam giác, nhóm C_{3v}) với 6 phép đối xứng {E, C_3, C_3^2, σ_v', σ_v, σ_v"}. Để dễ nhìn, ta chỉ vẽ mặt phẳng đáy, đó là một tam giác đều mà ở các đỉnh 1, 2, 3

có 3 nguyên tử hiđro H_1, H_2, H_3. Nguyên tử Nitơ N nằm trên trục đối xứng C_3 (biểu diễn bằng ⊛) thẳng góc với mặt đáy và qua tâm của tam giác.



Hình II–4. *Các mặt đối xứng trong phân tử NH_3*

Ngoài trục C_3 (trục chính) phân tử còn 3 mặt đối xứng σ_v, σ_v', σ_v'' chứa trục C_3 và đi qua các đỉnh tương ứng 1, 2, 3 của tam giác.

⊛ Nếu thực hiện phép quay C_3 (theo chiều kim đồng hồ) thì nguyên tử H_1 chẳng hạn sẽ chuyển từ vị trí 1 đến vị trí 2.

$$1 \bullet \xrightarrow{C_3} \bullet\ 2$$

Nếu cũng thực hiện phép quay C_3 nhưng theo chiều ngược lại (kí hiệu là C_3^*) thì nguyên tử H_1 chuyển từ vị trí 1 đến vị trí 3. Vì phân tử còn có các mặt đối xứng nên khi thực hiện phép đối xứng σ_v lên hai phép đối xứng C_3 và C_3^* thì với C_3 nguyên tử H_1 sẽ chuyển từ 1 đến 3:

$$1 \bullet \xrightarrow{C_3^*} \bullet\ 3$$

$$1 \bullet \xrightarrow{\sigma_v C_3} \bullet\ 3$$

và với C_3^*, nguyên tử H_1 chuyển từ 1 đến 2.

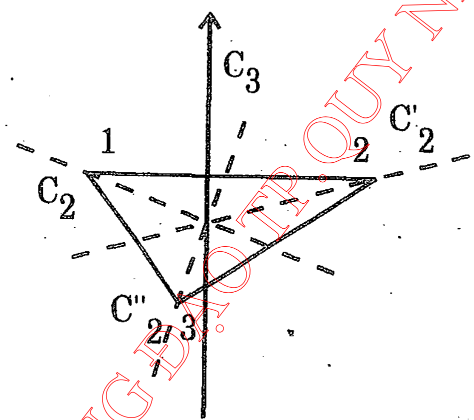
$$1 \bullet \xrightarrow{\sigma_v C_3^*} \bullet\ 2$$

Điều đó có nghĩa là vai trò của hai phép đối xứng C_3 và C_3^* (quay phải và quay trái) hoán vị cho nhau và như vậy tương đương với nhau và thuộc cùng một lớp. Cũng vì lẽ đó mà trục C_3 trong trường hợp này (có σ_v chứa C_3) được gọi là *trục hai phía*.

Trục hai phía C_n cũng tồn tại trong những phân tử có trục C_2 thẳng góc với trục C_n, chẳng hạn trong phân tử phẳng tam giác

AB_3. Phép quay C_2 cũng làm hoán vị các phép quay C_n và C_n^* (ở đây là C_3 và C_3^*)

Vì C_3^* đồng nhất với C_3^2 (cùng đưa H_1 từ vị trí 1 đến vị trí 3) và cũng là nghịch đảo của C_3 ($C_3^2C_3 = C_3^2 = E$) nên trong trường hợp chung *nếu phân tử có mặt đối xứng chứa trục C_n hay có trục C_2 thẳng góc với trục C_n thì trục C_n là trục hai phía và khi đó các phép đối xứng C_n^m và C_n^{n-m} (nghịch đảo của C_n^m) thuộc cùng một lớp.*



Hình III–5. *Phân tử phẳng AB_3 và trục hai phía C_3*

Một cách khái quát, xét về phương diện hình học thì *điều kiện để 2 phép đối xứng A và B cùng thuộc một lớp là trong phân tử (hay trong nhóm) có tồn tại một phép đối xứng thứ ba C có tác dụng làm hoán vị vai trò của các phép đối xứng A và B khi thực hiện phép đối xứng này lên các phép đối xứng A và B.*

• Ở trên ta đã nói đến các trục đối xứng tương đương và các mặt đối xứng tương đương. Với kết luận trên ta dễ dàng thấy rằng *các phép quay* (với cùng góc quay) *chung quanh các trục tương đương thì thuộc cùng một lớp* (C_2, C_2', C_2'' trong AB_3 phẳng) các phép phản chiếu qua các mặt đối xứng tương đương thì thuộc cùng một lớp (ví dụ σ_v, σ_v', σ_v'' trong phân tử AB_3, tháp tam giác).

Với các khái niệm: trục hai phía, trục tương đương, mặt đối xứng tương đương ta dễ dàng xác định các lớp trong nhóm đối xứng.

Trong phân tử NH_3, trục C_3 là trục hai phía C_3 và C_3^2 thuộc cùng một lớp, các mặt đối xứng σ_v, σ_v', σ_v'' tương đương nên các

phép đối xứng σ_v, σ_v', σ_v'' thuộc cùng một lớp, phép đồng nhất E (phần tử đơn vị) tạo thành một lớp riêng. Vì vậy nhóm có 3 lớp.

Phân tử H_2O có 4 phép đối xứng {E, C_2, σ_v, σ_v'}. Hai mặt σ_v và σ_v' vuông góc với nhau trong khi đó phép quay C_2 (ứng với góc quay bằng $2\pi/2 = 180°$) không thể đưa σ_v và σ_v' trùng lên nhau được. Vì vậy hai mặt σ_v và σ_v' không tương đương và do đó các phép đối xứng σ_v, σ_v' tạo thành hai lớp riêng, E và C_2 mỗi phần tử cũng tạo thành một lớp riêng vậy nhóm có 4 lớp.

Thực ra, từ tính giao hoán của các phép đối xứng ta cũng có thể kết luận ngay là mỗi phép đối xứng tạo thành một lớp riêng.

Dưới đây ta cũng cần lưu ý đến một vài chi tiết:

- Cũng như phép đồng nhất E, phép đảo chuyển i cũng tạo thành một lớp riêng.

- Phép phản chiếu σ_h (mặt σ_h thẳng góc với trục chính) tạo thành một lớp riêng.

- Nếu phân tử có các phép đối xứng σ_v và phép đối xứng σ_d thì các phép đối xứng σ_v tạo thành một lớp riêng còn các phép đối xứng σ_d cũng tạo thành một lớp riêng.

BÀI TẬP

III. 1. Xét phân tử tháp tam giác NH_3, hãy thực hiện phép biến đổi đồng dạng đối với phần tử C_3^2, đối với phần tử σ_v' cũng như đối với phần tử σ_v''.

2. Hãy xác định các lớp đối xứng trong nhóm C_4 {E, C_4, C_2, C_4^3} và trong phân tử SF_5Cl thuộc nhóm C_{4v} {E, C_4, C_2, C_4^3, σ_v, σ_v', σ_d, σ_d'}.

3. Xét phân tử phẳng trans-đicloetilen

a) Hãy xác định các yếu tố đối xứng.

b) Hãy xác định các phép đối xứng khả dĩ.

c) Thành lập bảng nhân nhóm.

đối khô qua khô tâm mặt chu *nhớ* • với suy σ th • nhó xứn dĩ. 1. N C_n^2,. nhó • đồng

IV. PHÂN LOẠI CÁC NHÓM ĐIỂM ĐỐI XỨNG

§1. PHÂN LOẠI CÁC NHÓM

• Phân tử là một hệ thống hữu hạn nên khi thực hiện một phép đối xứng (đưa phân tử trùng lên chính nó) thì ít nhất có một điểm không thay đổi vị trí. Chẳng hạn, khi thực hiện phép quay chung quanh một trục đối xứng thì các điểm nằm trên trục đối xứng không thay đổi vị trí, khi thực hiện phép đảo chuyển qua tâm i thì tâm i không đổi. Do đó nếu phân tử có nhiều trục đối xứng, nhiều mặt đối xứng thì các trục và các mặt này phải có một giao điểm chung. Vì lí do trên, các nhóm đối xứng phân tử được gọi là các *nhóm điểm đối xứng*.

• Các yếu tố đối xứng và các phép đối xứng liên quan chặt chẽ với nhau. Khi biết sự tồn tại của các yếu tố đối xứng người ta sẽ suy ra các phép đối xứng. Ví dụ, khi phân tử có một mặt đối xứng σ thì ta có 2 phép đối xứng (2 phần tử của nhóm) là σ và σ^2 (= E)

• Khi phân loại các nhóm đối xứng người ta bắt đầu từ những nhóm đơn giản nhất rồi lần lượt từng bước thêm các yếu tố đối xứng mới. Dưới đây là các loại nhóm và các nhóm đối xứng khả dĩ.

1. Các nhóm C_n

Nhóm chỉ có một trục đối xứng C_n với n phép đối xứng: C_n, C_n^2,..., C_n^{n-1}, C_n^n (= E). Nhóm C_n là nhóm tuần hoàn, đồng thời là nhóm giao hoán.

• Nhóm C_1, nhóm đơn giản nhất chỉ có một phép biến đổi đồng nhất E (= C_1^1) C_1 {E}.

Ví dụ: phân tử: CHFClBr (nguyên tử cacbon bất đối xứng)

phân tử: FClSO

- **Nhóm C_2** có trục C_2 với 2 phép đối xứng: C_2 {E, C_2}

Ví dụ: phân tử H_2O_2, N_2H_4, $H_2C{=}CCl_2$

2. Các nhóm S_{2n}

Nhóm chỉ có một trục đối xứng S_{2n} (bậc phải là bậc chẵn. Vì nếu là bậc lẻ thì sẽ có thêm các yếu tố khác và phân tử sẽ thuộc nhóm khác).

Nhóm chỉ gồm các phép phản chiếu quay (với 2n phép đối xứng) chung quanh trục S_{2n}. Nhóm S_{2n} là nhóm tuần hoàn và đồng thời là nhóm giao hoán.

- **Nhóm $S_2 \equiv C_i$**. Đây là một nhóm đặc biệt thường được gọi là nhóm C_i. Như đã biết phép đối xứng S_2 đồng nhất với phép đảo chuyển i (nên được gọi là C_i), do đó nhóm có 2 phép đối xứng: C_i {E. i}

Ví dụ, phân tử chỉ có nối đơn trans- ClBrHC-CHBrCl

- **Nhóm S_4**, có một trục đối xứng S_4 với 4 phép đối xứng {E, S_4, S_4^2, S_4^3}. Ví dụ phân tử $S_2N_4H_4$.

3. Các nhóm C_{nh}

Nhóm C_{nh} có một trục đối xứng bậc n và một mặt đối xứng σ thẳng góc với trục C_n nói trên, khi n chẵn phân tử còn có một tâm đối xứng i. Nhóm gồm 2n phép đối xứng: n phép quay của nhóm C_n và n phép phản chiếu quay: $C_n^k\sigma_h$ với k = 1, 2, ..., n, khi n chẵn nhóm còn phép đảo chuyển i: $C_{2p}^p\sigma_h = C_2\sigma_h = i$.

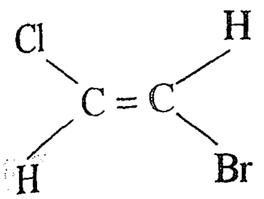
Nhóm C_{nh} là nhóm giao hoán và là tích trực tiếp

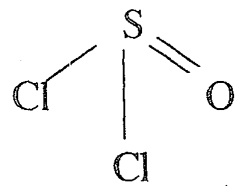
của nhóm C_n và nhóm C_i khi n chẵn: $C_{nh} = C_n \times C_i$

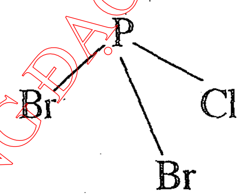
của nhóm C_n và nhóm C_s khi n lẻ: $C_{nh} = C_n \times C_s$

• **Nhóm $C_{1h} \equiv C_s \equiv C_{1v}$** có một trục C_1 và một mặt đối xứng σ có thể coi là thẳng góc với trục C_1 (nhóm C_{1h}) hay cũng có thể coi mặt phẳng σ chứa trục C_1 (vì C_1 chọn tuỳ ý) khi đó ta có nhóm C_{1v}. Thông thường nhóm này được gọi là nhóm C_s. Nhóm C_s như vậy có 2 phép đối xứng: phép đồng nhất E và phép phản chiếu σ_h hoặc σ_v.

$C_{1s}\{E, \sigma\}$. Các phân tử: C_2H_2ClBr (phẳng không đối xứng) và các phân tử $SOCl_2$, PBr_2Cl thuộc nhóm C_s.



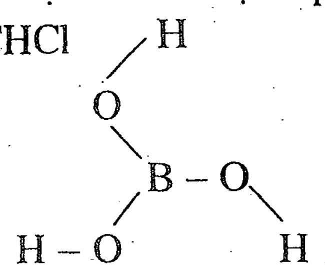




• **Nhóm C_{2h}** có một trục C_2 một mặt đối xứng σ_h thẳng góc với trục C_2 và một tâm đối xứng i. Nhóm có 4 phép đối xứng C_{2h} {E, C_2, σ_h, i} và là nhóm giao hoán nên mỗi phần tử tạo thành một lớp riêng. Ví dụ: phân tử trans-đicloetilen ClHC=CHCl

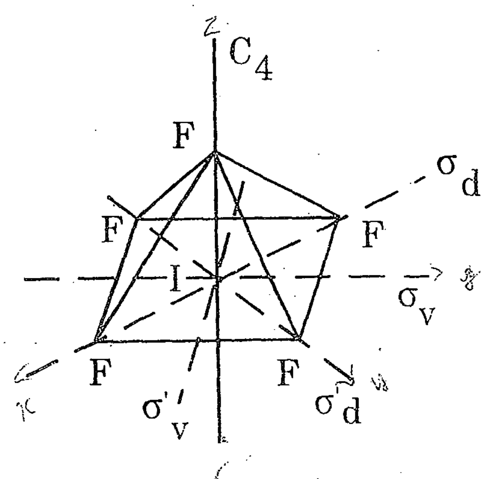
• **Nhóm C_{3h}** có trục C_3 và mặt đối xứng σ_h.

Ví dụ: phân tử $B(OH)_3$; C_{3h} {E, C_3, C_3^2, σ_h}



4. Các nhóm C_{nv}

Phân tử thuộc nhóm C_{nv} có một trục đối xứng bậc n và tập hợp n mặt đối xứng σ_v chứa trục đối xứng trên và tạo với nhau một góc bằng π/n. Nhóm C_{nv} có 2n phép đối xứng: n phép quay chung quanh trục C_n và n phép phản chiếu σ_v qua các mặt phẳng chứa trục C_n được coi là mặt phẳng đứng (Vertical).



Hình IV–1. *Phân tử F_5 thuộc nhóm C_{4v}*

Nhóm giao hoán khi $n \leq 2$ và không giao hoán khi $n \geq 3$.

Khi n lẻ (3, 5,...) thì tất cả các mặt đối xứng σ_v đều tương đương và tất cả các phép phản chiếu σ_v đều thuộc cùng một lớp. Khi n chẵn, thí dụ nhóm C_{4v} (hình vẽ) thì các mặt đối xứng này chia ra làm 2 loại: các mặt phẳng σ_v tương đương với nhau và các mặt σ_d (mặt chéo qua các đỉnh của đáy) tương đương với nhau. Các phép phản chiếu như vậy thuộc hai lớp σ_v và σ_d.

Thí dụ về các nhóm C_{nv}:

- **Nhóm $C_{1v} \equiv C_s$** ($\equiv C_{1h}$) đã được nói ở trên.

- **Nhóm C_{2v}** với thí dụ là phân tử H_2O (hình III-1) đã được nói nhiều ở chương III, phân tử có trục C_2 và 2 mặt đối xứng σ_v, σ_v' không tương đương với 4 phép đối xứng giao hoán: C_{2v} {E, C_2, σ_v, σ_v'}.

- **Nhóm C_{3v}** với thí dụ là phân tử tháp tam giác NH_3 (hình III-2) cũng đã được nói nhiều ở chương III, phân tử có trục C_3 và 3 mặt đối xứng σ_v tương đương. Nhóm có 6 phép đối xứng thuộc 3 lớp: C_{3v} {E, C_3, C_3^2, σ_v, σ_v', σ_v''}.

- *Nhóm C_{4v}* với thí dụ là phân tử IF_5 được biểu diễn trên hình IV-1. Phân tử có trục C_4 và 4 mặt phẳng σ_v, σ_v', σ_d, σ_d' chứa trục trên. Nhóm có 8 phép đối xứng C_{4v} {E, C_4, C_4^3, C_2, σ_v, σ_v', σ_d, σ_d'} thuộc 5 lớp E, $2C_4$, C_2, $2\sigma_v$, $2\sigma_d$. Thí dụ khác: SF_5Cl.

5. Các nhóm D_n

Nhóm D_n có một trục đối xứng C_n và n trục C_2 thẳng góc với C_n và tạo với nhau một góc bằng π/n.

Khi n lẻ, tất cả các trục C_2 đều tương đương với nhau và tất cả các phép quay C_2 thuộc cùng một lớp.

Khi n chẵn thì các trục C_2 này chia làm hai loại (tương tự các mặt σ_v trong nhóm C_{nv}) mỗi loại gồm n/2 trục, các trục thuộc mỗi

loại tương đương với nhau và các phép quay C_2 tương ứng thuộc cùng một lớp.

Nhóm D_n có 2n phép đối xứng: n phép quay chung quanh trục C_n và n phép quay với góc $\alpha = \pi$ chung quanh các trục C_2. Nhóm giao hoán, khi n = 2 và không giao hoán khi $n \geq 3$. Những phân tử thuộc nhóm D_n thường ít gặp.

• **Nhóm D_1** có trục C_1 và một trục C_2 thẳng góc với trục C_1 tức là thuộc nhóm C_2 nên không được coi là thuộc các nhóm D_n.

• **Nhóm D_2** có một trục C_2 gọi là $C_2(z)$ và 2 trục C_2 thẳng góc với trục $C_2(z)$ kí hiệu là $C_2(x)$ và $C_2(y)$. Nhóm có 4 phép đối xứng, D_2 {E, $C_2(x)$, $C_2(y)$, $C_2(z)$}. Nhóm D_2 giao hoán, mỗi phép đối xứng tạo thành một lớp riêng.

Thí dụ: $CH_2{=}CH_2$ không phẳng.

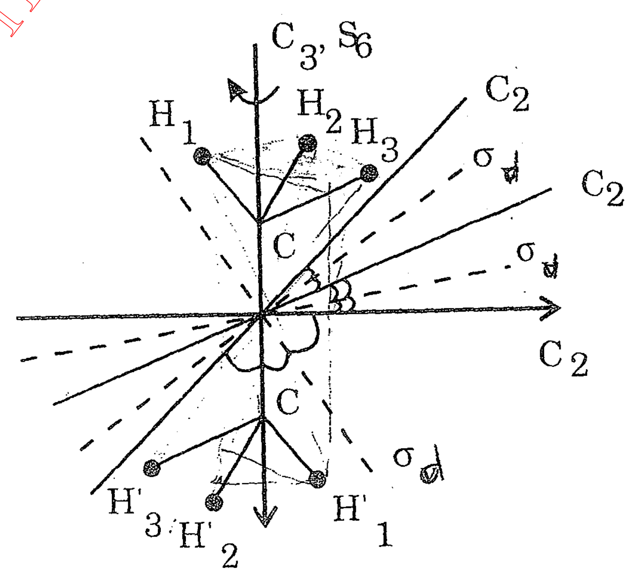
• **Nhóm D_3** có một trục C_3 và 3 trục C_2 thẳng góc với C_3.

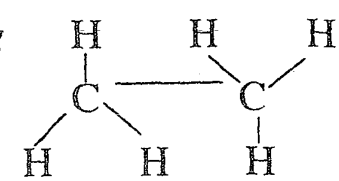
Thí dụ: $[Co(en)_3]^{3+}$

6. Các nhóm D_{nd}

Ta đã biết nhóm D_n có trục đối xứng C_n và n trục đối xứng C_2 thẳng góc với trục C_n và tạo với nhau một góc bằng π/n.

Nếu thêm vào nhóm D_n n mặt đối xứng mà mỗi mặt đối xứng chứa trục C_n và chứa đường phân giác của





Hình IV–2. *Etan dạng đối*
Nhóm D_{3d}; C_3, S_6, $8C_2$, $3\sigma_d$

các góc tạo bởi từng cặp các trục C_2 cạnh nhau ta được nhóm D_{nd}. Như vậy nhóm D_{nd} có 4n phép đối xứng, 2n phép đối xứng thuộc nhóm D_n, n phép phản chiếu σ_d qua các mặt đối xứng nói trên và n phép đối xứng $C_2\sigma_d$. Vì $\sigma_2\sigma_d = \sigma_h C_{2n} = S_{2n}$ nên nhóm D_{nd} có n phép phản chiếu quay (quanh trục C_n), trục C_n như vậy đồng thời là trục phản quay S_{2n}.

Có những nhóm: D_{2d}, D_{3d}, D_{4d}, D_{5d}, D_{6d}

Thí dụ: Phân tử alen $CH_2=C=CH_2$ (hai mặt phẳng của hai nhóm CH_2 vuông góc với nhau) thuộc nhóm D_{2d}, hình II-7f.

- Phân tử etan dạng đối thuộc nhóm D_{3d}, Hình IV-2.

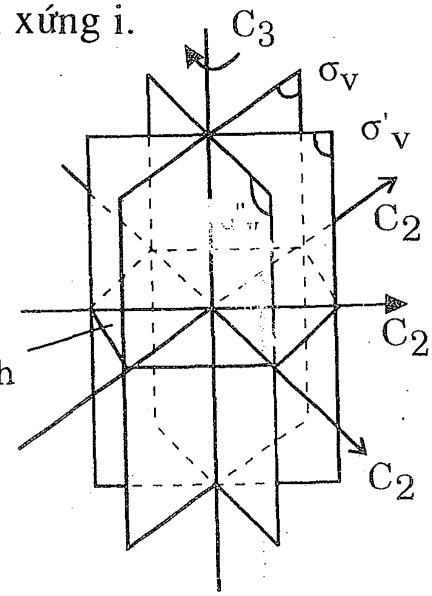
7. Các nhóm D_{nh}

Ngoài các trục đối xứng của nhóm D_n (trục C_n và n trục C_2 thẳng góc với trục C_n) nhóm D_{nh} còn có thêm một mặt đối xứng σ_h thẳng góc với trục đối xứng chính C_n và n mặt đối xứng σ_v mà trong đó mỗi mặt đối xứng σ_v này chứa trục đối xứng chính và chứa một trục C_2 thẳng góc với C_n.

Trục C_n đồng thời là trục S_n.

Với n chẵn, nhóm còn thêm tâm đối xứng i.

Hình IV-3. Biểu diễn các trục đối xứng và các mặt phẳng đối xứng của nhóm D_{3h}



Hình IV-3. *Các trục và các mặt đối xứng của nhóm D_{3h}*

Nhóm D_{nh} như vậy gồm 2n phép đối xứng của nhóm D_n cộng với n phép phản chiếu σ_v và n phép phản chiếu quay $C_n^k\sigma_h$ (k = 1, 2,..., n) nghĩa là có 4 n phép đối xứng.

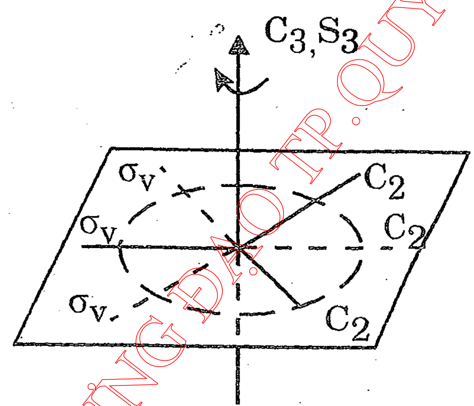
Nhóm D_{nh} là tích trực tiếp của nhóm D_n với nhóm C_s

D_{nd} uộc và n hép trục

ốm

nếu n lẻ: $D_{nh} = D_n \times C_s$, với nhóm C_i nếu n chẵn: $D_{nh} = D_n \times C_i$

Nhóm D_{nh} giao hoán khi n = 2, không giao hoán khi n ≥ 3. Trong nhóm D_{nh}, sự có mặt của n mặt σ_v chứa các trục C_2 và n trục S_n trùng với các trục C_n là hệ quả tất yếu của sự có mặt các yếu tố đối xứng C_n, nC_2 và σ_h.



Hình IV-4. *Các yếu tố đối xứng tồn tại trong nhóm D_{3h}.*

- **Nhóm D_{2h}.** Thí dụ: etilen, tetracloetilen

C_2 σ_h mà và

- **Nhóm D_{3h}.** Thí dụ: các phân tử phẳng tam giác AB_3 như BF_3, NO_3^-, CO_3^{2-}, các phân tử lưỡng tháp tam giác như PCl_5, PF_2Cl_3.

- **Nhóm D_{4h}** Thí dụ: các phân tử vuông phẳng AB_4 như XeF_4, $[PtCl_4]^{2-}$

- **Nhóm D_{5h}.** Thí dụ $(C_5H_5)^-$

- **Nhóm D_{6h}.** Thí dụ benzen C_6H_6

8. Nhóm T_d

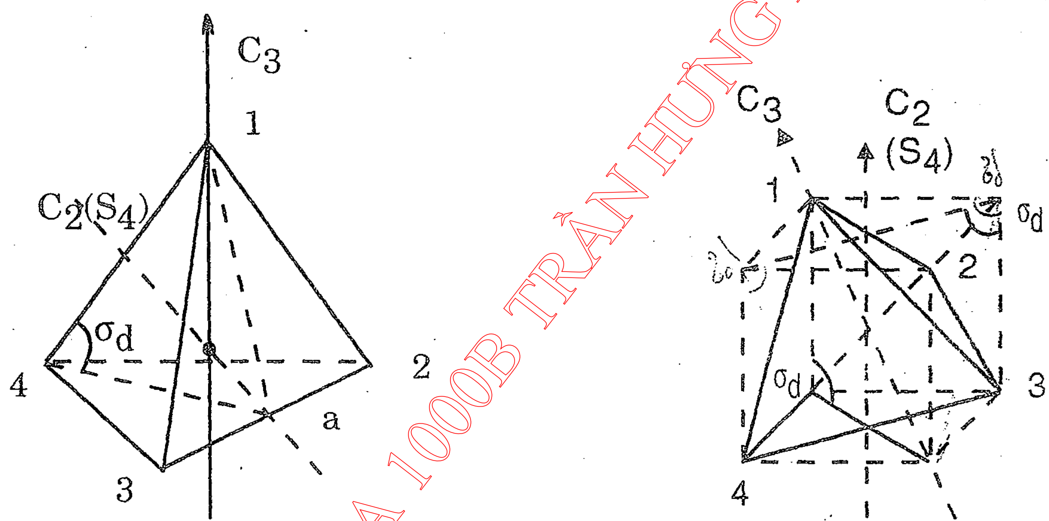
Những phân tử thuộc nhóm T_d (tứ diện đều) có:

- 4 trục C_3, mỗi trục đi qua một đỉnh của tứ diện và trọng tâm của tam giác đáy đối diện.

- 3 trục C_2, mỗi trục đi qua trung điểm của 2 cạnh đối diện, các trục này cũng đồng thời là các trục S_4.

- 6 mặt σ_d, mỗi mặt σ_d này đi qua một cạnh và trung điểm của cạnh đối diện.

Nếu hình dung tứ diện được đặt trong một hình hộp thì mỗi mặt σ_d đi qua hai cạnh đối diện của hình hộp.



Hình IV–5. *Các yếu tố đối xứng của nhóm T_d*

- Nhóm T_d có 24 phép đối xứng: phép đồng nhất E, 4 phép quay C_3, 4 phép quay C_3^2 , 3 phép quay phản chiếu S_4, 3 phép quay phản chiếu S_4^2, 3 phép quay phản chiếu S_4^3, cũng như 6 phép phản chiếu tại các mặt σ_d.

Những phân tử thuộc nhóm T_d như vậy là những phân tử có tính đối xứng đặc biệt cao và thường gặp trong hoá học. Thí dụ CH_4, NH_4^+, CCl_4, $[Ni(CN)_4)]^{2-}$. ...

n, các

n của

ỗi mặt

σ_d

3

phép

quay

phản

tính

CH_4,

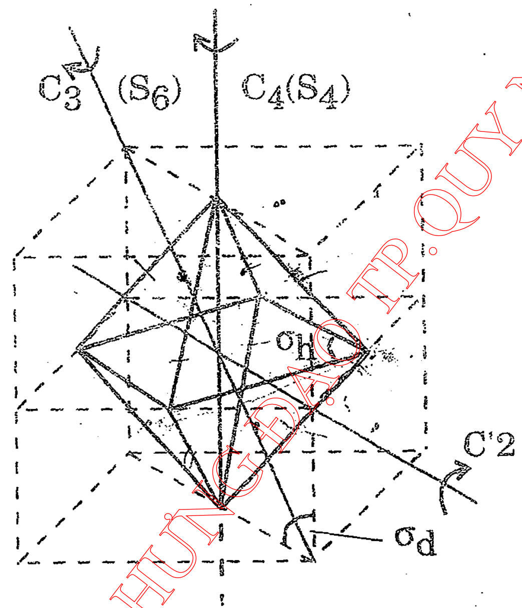
9. Nhóm O_h

Nhóm O_h hay nhóm bát diện có các yếu tố đối xứng sau:

- 3 trục C_4 đồng thời là 3 trục S_4 và 3 trục C_2 đi qua từng cặp hai đỉnh đối diện.

- 6 trục C_2' đi qua trung điểm của các cạnh đối diện.

- 4 trục C_3 đồng thời là 4 trục S_6 đi qua trọng tâm của từng cặp các mặt (tam giác) đối diện.



Hình IV–6. *Các yếu tố đối xứng tồn tại trong nhóm O_h*

- 1 tâm đối xứng i ở tâm của bát diện.

- 3 mặt σ_h, mỗi mặt qua 4 trong 6 đỉnh.

- 6 mặt σ_d, mỗi mặt đi qua hai đỉnh và qua trung điểm của hai cạnh đối diện.

Một sự khác nhau quan trọng giữa nhóm T_d và nhóm O_h là sự vắng mặt một tâm đối xứng i đối với nhóm T_d.

Nhóm O_h có 48 phép đối xứng: 8 phép phản chiếu quay S_6 và S_6^5, 6 phép phản chiếu quay $C_4\sigma_h$ và $C_4^3\sigma_h$, 3 phép phản chiếu σ_h, 6 phép phản chiếu σ_d.

Thí dụ: Các phân tử thuộc nhóm O_h thường gặp trong hoá học đặc biệt trong hoá học phức chất: SF_6, $[PtCl_6]^{2-}$, $[FeCl_6]^{4-}$,...

10. Nhóm I_h

Cũng như các nhóm T_d, O_h nhóm nhị thập diện I (icosaèdre 20

mặt là những tam giác đều) cũng thuộc loại nhóm có đối xứng ca đặc biệt, với 120 phép đối xứng. Các phân tử thuộc nhóm này gặp trừ một số hợp chất của bo(B): $B_{12}H_{12}^{2-}$ mới phát hiện.

• Những nhóm điểm được nói ở trên có một số hữu hạn các yếu tố đối xứng cũng như các phép đối xứng. Ngoài các nhóm hữu hạn còn có những nhóm điểm có một số vô hạn các yếu tố đối xứng. Đó là những nhóm đối xứng cầu và đối xứng trục. Tính đối xứng cầu chỉ có ý nghĩa đối với nguyên tử. Tính đối xứng trục chỉ có thể xuất hiện trong các phân tử thẳng.

Dưới đây ta xét hai nhóm liên tục là nhóm $C_{\infty v}$ và nhóm $D_{\infty h}$.

11. Nhóm $C_{\infty v}$

Tất cả những phân tử thẳng không có tâm đối xứng như CO, HCl (2 nguyên tử dị hạch), HCN đều thuộc nhóm $C_{\infty v}$. Nhóm $C_{\infty v}$ (xem hình II-7d) là trường hợp giới hạn của nhóm C_{nv} khi $n \to \infty$. Trục của phân tử thẳng là trục đối xứng cấp vô hạn C_∞, phân tử có thể quay quanh trục này với một góc bất kì $\alpha = 2\pi/n$ với n tuỳ ý mà vẫn trùng với chính nó. Ngoài trục đối xứng C_∞ phân tử còn có một số vô hạn các mặt đối xứng σ_v chứa trục phân tử. Như vậy phân tử có vô hạn phép quay quanh trục C_∞ và tất cả các phép phản chiếu qua vô hạn các mặt đối xứng σ_v.

12. Nhóm $D_{\infty h}$

Tất cả các phân tử hai nguyên tử đồng hạch (H_2, N_2, Cl_2...) cũng như các phân tử thẳng có tâm đối xứng khác (CO_2, C_2H_2, XeF_2, $HgCl_2$, $BeCl_2$...) đều thuộc nhóm $D_{\infty h}$ (hình II-7e). Như vậy ngoài các yếu tố đối xứng của nhóm $C_{\infty v}$, nhóm $D_{\infty h}$ còn thêm tâm đối

xứng i và từ đó còn xuất hiện thêm mặt đối xứng σ_h thẳng góc với trục phân tử và đi qua i, cũng như xuất hiện thêm một số vô hạn các trục C_2 qua i và nằm trong mặt phẳng σ_h.

Nhóm $D_{\infty h}$ là tích trực tiếp của nhóm C_∞ với nhóm C_i.

$$D_{\infty h} = C_\infty \times C_i$$

• Các nhóm đối xứng có thể phân thành ba loại chủ yếu:

I. Các nhóm quay: Đó là những nhóm có một trục đối xứng chính (có bậc cao hơn các trục khác).

II. Các nhóm đối xứng cao: Đó là những nhóm không có trục đối xứng chính độc nhất nhưng có một số trục bậc n với n > 2.

III. Các nhóm liên tục hay các nhóm có trục đối xứng C_∞.

Dưới đây là bảng tóm tắt các nhóm điểm đối xứng.

I. 1. Các nhóm C_n: Chỉ có một trục đối xứng C_n.

Các nhóm quan trọng: C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6

2. Các nhóm S_{2n}: chỉ có trục đối xứng S_n (n chẵn)

Các nhóm khả dĩ: $S_2(C_i)$, S_4, S_6 (C_{3i})

3. Các nhóm C_{nh}: phân tử có một trục C_n và một mặt đối xứng σ_h.

Các nhóm khả dĩ: $C_{1h}(C_s)$; C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{5h}, C_{6h}

4. Các nhóm C_{nv}: Có một trục đối xứng C_n và mặt đối xứng σ_v.

Các nhóm khả dĩ: (C_{1v} trùng với C_{1h}), C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{5v}, C_{6v}.

5. Các nhóm D_n: Có trục C_n và 2n trục C_2 thẳng góc với C_n

Các nhóm khả dĩ: (D_1 trùng với C_2), D_2, D_3, D_4, D_5, D_6

6. Các nhóm D_{nd}: Như nhóm D_n nhưng có thêm n mặt đối xứng σ_d.

Các nhóm khả dĩ quan trọng: D_{2d}, D_{3d} (D_3xi)

7. Các nhóm D_{nh}: Như nhóm D_n nhưng có thêm một σ_h và mặt đối xứng chứa C_n và C_2.

II. 8. Nhóm T_d: Có 4 trục C_3, 3 trục $C_3(S_4)$, $6\sigma_d$

9. Nhóm O_h: có 3 trục C_4 (S_4, C_2), 6 trục C_2', 4 trục C_3(S... một tâm i, 3 mặt σ_h, 6 mặt σ_d.

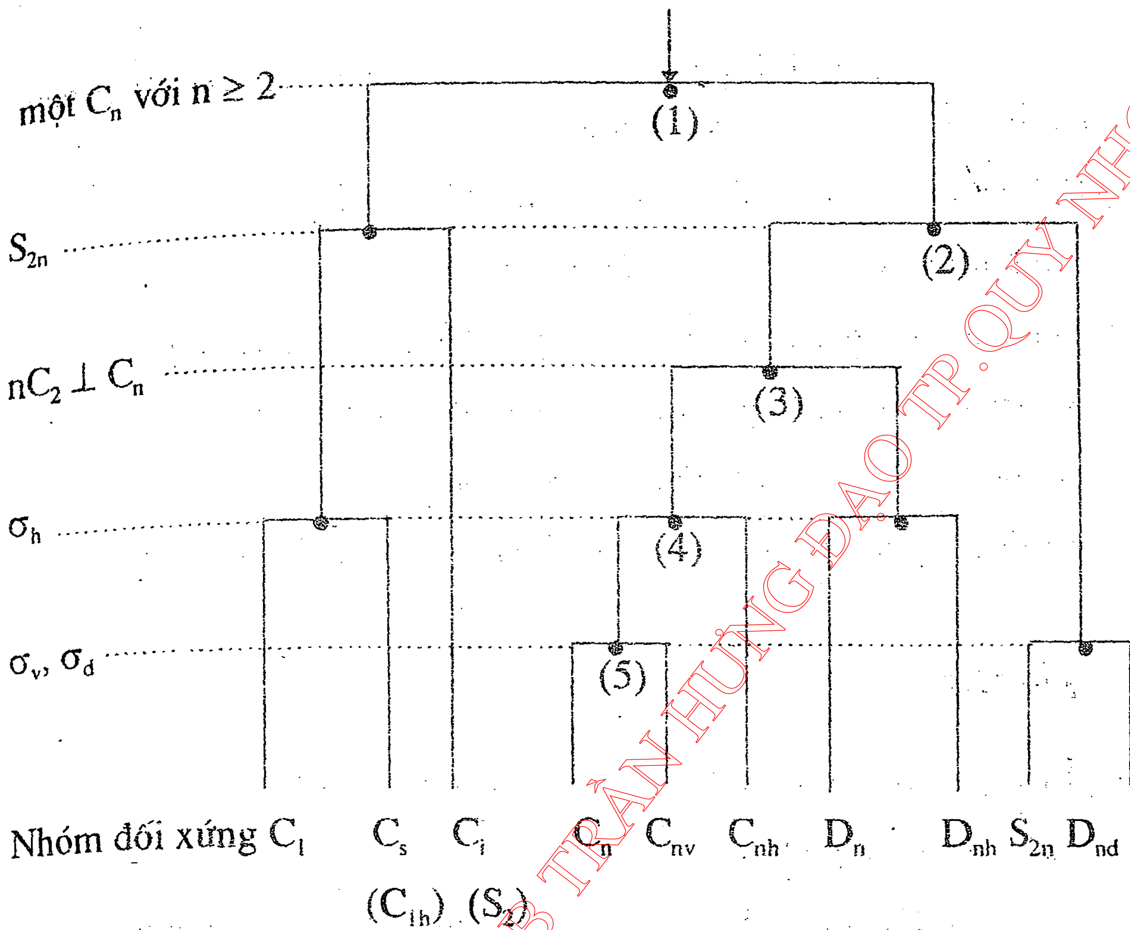
(10) Nhóm I_h (20 mặt, ít gặp)

III. 11. Nhóm $C_{\infty v}$, có một trục C_∞ và $\infty\sigma_v$

12. Nhóm $D_{\infty h}$, như $C_{\infty v}$ nhưng còn thêm tâm i và từ đó có thêm σ_h và ∞C_2.

§2. XÁC ĐỊNH NHÓM ĐIỂM ĐỐI XỨNG

Muốn biết một phân tử thuộc nhóm đối xứng nào thì ta phải xác định các yếu tố của phân tử đó. Tuy nhiên, các phân tử thẳng cũng như các phân tử có đối xứng cao đặc biệt (thuộc nhóm T hoặc O_h) thì rất dễ nhận biết. Đối với những phân tử thông thường ta cần xác định một số yếu tố quan trọng (ghi phía trái, bảng dưới) rồi dựa vào sơ đồ "dẫn đường" dưới đây được gọi là algorith để xác định nhóm điểm của phân tử. Bắt đầu từ mũi tên đi từ trên xuống dưới, khi đến các điểm nút • ở ngã ba, nếu phân tử cần xét có yếu tố đối xứng ghi bên trái cùng hàng thì rẽ sang phải, nếu không thì rẽ trái. Tiếp tục bằng cách ấy cuối cùng ta sẽ biết được nhóm đối xứng của phân tử (ghi ở hàng cuối cùng).



Hình IV-7. *Sơ đồ xác định nhóm đối xứng của phân tử*

Thí dụ 1. Xác định nhóm đối xứng của phân tử H_2O. Biết rằng phân tử H_2O có trục đối xứng C_2, có hai mặt đối xứng σ_v và σ_v' chứa trục đối xứng.

- Vì phân tử có trục C_2 nên đến (1) thì rẽ phải.

Vì không có S_{2n} nên đến (2) thì rẽ trái

Đến (3) cũng rẽ trái vì không có trục C_2 thẳng góc với trục C_2 trên.

Vì phân tử không có σ_h nên đến (4) cũng rẽ trái.

Vì có σ_v nên đến (5) thì rẽ phải. Cuối cùng ta thấy nhóm đối xứng của H_2O là nhóm C_{2v} (vì n = 2).

Thí dụ 2. Xác định nhóm đối xứng của phân tử NH_3. Biết rằng phân tử NH_3 có trục C_3 và 3 mặt σ_v.

Vì phân tử có C_n với n = 3 nên đến (1) thì rẽ phải.

Vì không có S_{2n} nên đến (2) thì rẽ trái.

Vì phân tử không có $nC_2 \perp C_n$ nên đến (3) cũng rẽ trái.

Phân tử cũng không có σ_h nên đến (4) cũng rẽ trái.

Vì phân tử có σ_v nên đến (5) thì rẽ phải.

Cuối cùng nhóm đối xứng của NH_3 là nhóm C_{3v} (vì n = 3)

BÀI TẬP

IV. Xác định nhóm đối xứng của các phân tử:

1. H_2O_2 (không phẳng).
2. Alen $H_2C{=}C{=}CH_2$ (các mặt phẳng chứa các nhóm $=CH_2$ vuông góc với nhau).
3. Benzen C_6H_6.
4. XeF_4 (phẳng).
5. SF_5Cl (lưỡng tháp vuông).
6. PCl_5 (lưỡng tháp tam giác).
7. 1, 3, 5 - triclobenzen.
8. $B(OH)_3$.

V. VECTƠ – ĐỊNH THỨC – MA TRẬN

§1. VECTƠ

• Trong cơ học kinh điển, những đại lượng có hướng như lực, vận tốc, gia tốc, động lượng, mômen động lượng... được biểu diễn bằng những vectơ tức là những đoạn thẳng, đầu có mũi tên chỉ hướng và chiều dài biểu diễn độ lớn hay giá trị tuyệt đối của đại lượng tương ứng. Vì vậy các đại lượng có hướng còn được gọi là các đại lượng vectơ.

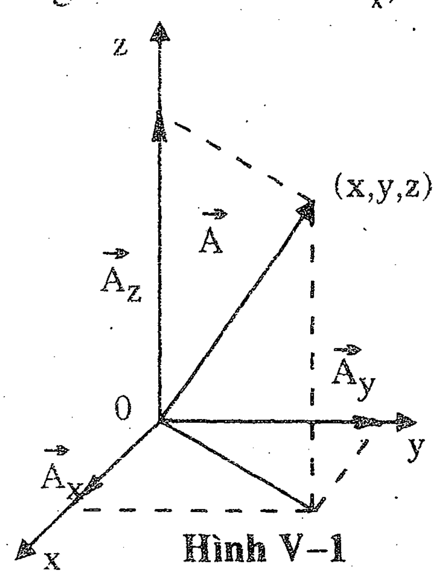
Hai vectơ $\vec{A}$ và $\vec{B}$ bằng nhau khi chúng có chiều dài (độ lớn hay giá trị tuyệt đối, kí hiệu là $|\vec{A}|, |\vec{B}|$ hay A, B) và hướng đồng nhất. Vì vậy, một vectơ sẽ không thay đổi khi được tịnh tiến theo hướng của nó hay theo một hướng song song.

• Ta đã biết, phép cộng vectơ được thực hiện theo quy tắc hình bình hành. Nếu đặt gốc của vectơ $\vec{A}$ trùng với gốc của hệ toạ độ vuông góc và gọi $\vec{A}_x, \vec{A}_y, \vec{A}_z$ lần lượt là các vectơ hình chiếu của $\vec{A}$ trên các trục x, y, z thì $\vec{A}$ là tổng của các vectơ $\vec{A}_x, \vec{A}_y, \vec{A}_z$

$$\vec{A} = \vec{A}_x + \vec{A}_y + \vec{A}_z$$

Nếu gọi $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ là các vectơ đơn vị tức là các vectơ có chiều dài bằng đơn vị và hướng dọc theo các trục x, y, z và A_x, A_y, A_z lần lượt là độ lớn của các vectơ $\vec{A}_x, \vec{A}_y, \vec{A}_z$ ta sẽ có:

$$\vec{A} = \vec{i}A_x + \vec{j}A_y + \vec{k}A_z$$



Hình V–1

(A_x, A_y, A_z còn thường được gọi là thành phần, là hình chiếu của $\vec{A}$ trên trục toạ độ x, y, z). A_x, A_y, A_z có số trị trùng với các toạ độ x, y, z của điểm ngọn của vectơ $\vec{A}$. Nếu gốc của vectơ được đặt trùng với gốc toạ độ thì vectơ $\vec{A}$ sẽ được xác định hoàn toàn bằng các toạ độ x, y, z được nói trên. (Vì vậy, trong không gian ba chiều, vectơ thường được biểu diễn bằng một ma trận cột với 3 phần tử x, y, z).

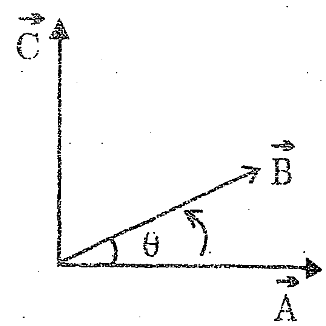
Giá trị tuyệt đối hay chiều dài của $\vec{A}$ được xác định bằng hệ thức:

$$\left|\vec{A}\right| = A = \sqrt{A_x^2 + A_y^2 + A_z^2} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Có hai loại tích của các vectơ: *tích vectơ và tích vô hướng.*

Tích vectơ $\vec{A}$ x $\vec{B}$ là vectơ $\vec{C}$ thẳng góc với mặt phẳng của $\vec{A}$ và $\vec{B}$. Nếu quay $\vec{A}$ tới $\vec{B}$ qua một góc nhỏ hơn 180° thì hướng của $\vec{C}$ là hướng tiến của đinh vít khi thực hiện phép quay tương tự. Độ lớn của $\vec{C}$ được xác định bằng hệ thức:

$$\left|\vec{C}\right| = \left|\vec{A}\right|\left|\vec{B}\right|\sin\theta$$



Hình V–2. *Tích vectơ*

Nếu tích $\vec{A}$ x $\vec{B}$ được biểu diễn qua các thành phần của $\vec{A}$ và $\vec{B}$ ta có:

$$\vec{A} \times \vec{B} = \vec{i}(A_yB_z - A_zB_y) + \vec{j}(A_zB_x - A_xB_z) + \vec{k}(A_xB_y - A_yB_x)$$

$$= \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix}$$

- Từ định nghĩa của $\vec{C} = \vec{A}$ x $\vec{B}$ ta dễ dàng thấy rằng:

$$(\vec{A} \times \vec{B}) = -(\vec{B} \times \vec{A})$$

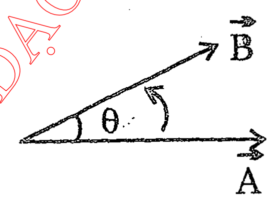
• Mômen động lượng có thể được biểu diễn một cách đơn giản bằng tích vectơ của vectơ động lượng và vectơ bán kính:

$$\vec{M} = \vec{p} \times \vec{r}$$

• *Tích vô hướng* của hai vectơ $\vec{A}$ và $\vec{B}$ được định nghĩa là tích của hai chiều dài hay hai độ lớn của hai vectơ với cosin của góc tạo bởi hai vectơ đó.

Tích vô hướng $\vec{A}.\vec{B}$ (được viết với dấu chấm ở giữa kí hiệu hai vectơ) là một vô hướng:

$$\vec{A}.\vec{B} = |\vec{A}||\vec{B}|\cos\theta$$



Hình V–3. *Tích vô hướng*

Nếu hai vectơ $\vec{A}$ và $\vec{B}$ trực giao với nhau ($\theta = 90^\circ$) tích vô hướng của chúng bằng không.

Nếu hai vectơ cùng nằm trên một đường thẳng hay song song với nhau thì tích vô hướng của chúng bằng tích giá trị tuyệt đối của chúng ($\cos\theta = 1$).

• Công chẳng hạn, một đại lượng vô hướng được xác định bằng tích vô hướng của lực $\vec{F}$ và vectơ chuyển dời $\vec{l}$ của điểm đặt: $A = Fl\cos\theta$.

• Giả dụ có hai vectơ $\vec{A}$ và $\vec{B}$ cùng nằm trong mặt phẳng xy, góc tạo bởi trục x với vectơ $\vec{A}$ là α, với vectơ $\vec{B}$ là β (β > α). Tích vô hướng của $\vec{A}$ và $\vec{B}$ sẽ bằng:

$$\vec{A}.\vec{B} = AB\cos\theta = AB\cos(\beta - \alpha) \quad (1)$$

Bằng phép biến đổi lượng giác đơn giản ta có:

$$\vec{A}.\vec{B} = AB(\cos\alpha\cos\beta + \sin\alpha\sin\beta)$$

hay $$\vec{A}.\vec{B} = A\cos\alpha B\cos\beta + A\sin\alpha B\sin\beta$$

vì $A_x = A\cos\alpha;\ A_y = A\sin\alpha$

$B_x = B\cos\alpha;\ B_y = B\sin\alpha$

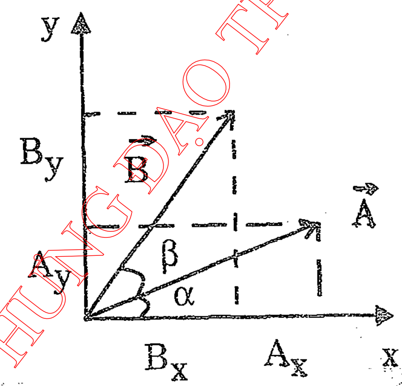
nên ta có: $\vec{A}\,.\,\vec{B} = A_xB_x + A_yB_y$

Như vậy, trong không gian hai chiều, tích vô hướng của các vectơ $\vec{A}$ và $\vec{B}$ bằng tổng các tích của thành phần của chúng trên mỗi trục toạ độ.

Nếu hai vectơ $\vec{A}$ và $\vec{B}$ trực giao với nhau $\theta = (\beta - \alpha) = 90°$ ta sẽ có:

$$\vec{A}\,.\,\vec{B} = A_xB_x + A_yB_y = 0$$

ta dễ dàng thấy rằng, trong không gian ba chiều ta sẽ có:



Hình V–4. *Tích vô hướng* $\vec{A}\,.\,\vec{B}$

$$\vec{A}\,.\,\vec{B} = A_xB_x + A_yB_y + A_zB_z = \sum_{i=1}^{3} A_iB_i$$

và với điều kiện trực giao của hai vectơ ta sẽ có:

$$\sum_{i=1}^{3} A_iB_i = 0$$

Suy rộng, trong không gian n chiều, mỗi vectơ sẽ được biểu diễn bằng một ma trận cột cấp (n x 1) và tích vô hướng của hai vectơ $\vec{A}$ và $\vec{B}$ được xác định bằng hệ thức:

$$\vec{A}\,.\,\vec{B} = \sum_{i=1}^{n} A_iB_i$$

Với điều kiện trực giao ta có: $\sum_{i=1}^{n} A_iB_i = 0$

§2. ĐỊNH THỨC

1. Định thức và khai triển định thức

• Định thức là một tập hợp n^2 phần tử được xếp thành n hàng và n cột và với một quy tắc tính xác định có một giá trị xác định. Cấp của định thức bằng n.

Ví dụ: $D = \begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix}$ hay một cách đại cương được viết dưới dạng:

$$D = |A| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (1)$$

Phần tử ở hàng i cột j được kí hiệu là a_{ij}

• Để tính giá trị của định thức ta làm như sau:

Kẻ một vạch ngang trên một hàng i bất kì rồi sau đó kẻ một vạch dọc trên một cột j bất kì. Các phần tử còn lại tạo thành một định thức cấp n - 1. Nhân định thức này với $(-1)^{i+j}$ ta được một định thức gọi là **đồng thừa số** A^{ij} của phần tử a_{ij} tức là phần tử nằm ở giao điểm của vạch ngang và vạch dọc. Ta thành lập tích $a_{ij}A^{ij}$.

Ta tiếp tục kẻ các vạch dọc khác và thành lập các tích tương tự với j khác nhau. Trị của định thức sẽ là tổng tất cả các tích đó:

$$D = a_{i1}A^{i1} + a_{i2}A^{i2} + \ldots + a_{in}A^{in} = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}A^{ij} \quad (2)$$

với một trị số của i

Vì còn những định thức con chưa tính nên bằng cách tương tự ta lặp lại quá trình tính này với các định thức cấp n - 1 và cứ thế

tiếp tục đến khi ta chỉ còn định thức cấp 2. Cuối cùng, các định thức này được tính như sau: (Để đơn giản ta gọi các phần tử của định thức cấp 2 là a, b, c, d).

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} = ad - bc$$

Bằng cách tính như trên, người ta nói định thức được khai triển theo hàng.

Ví dụ:

$$\begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} = 1\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} - 3\begin{vmatrix} 5 & 0 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} + 1\begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 3 & 3 \end{vmatrix}$$

$$= 1(2-0) - 3(10-0) + 1(15-3) = -16$$

Một cách tương tự, ta có thể khai triển theo cột. Khi ấy ta có:

$$D = |A| = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} A^{ij} \quad (3)$$

với một trị của j

Cả hai cách đều cho cùng một kết quả.

- Cách tính sẽ đơn giản hơn trong những trường hợp đặc biệt sau đây:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{22} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = a_{11} a_{22} \dots a_{nn}$$

hay

$$\begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{22} & a_{23} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & a_{32} & \dots & \dots & a_{3n} \\ \vdots & \vdots & & & \vdots \\ 0 & a_{n2} & \dots & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

định
của

2. Một số tính chất của định thức:

Từ phép tính định thức nói trên ta suy ra một số tính chất sau đây của định thức:

a) Giá trị của định thức sẽ không thay đổi khi hoán vị các hàng thành các cột, các cột thành các hàng ($a_{ij} \to a_{ji}$)

riển

Ví dụ: $\begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} 1 & 5 & 3 \\ 3 & 1 & 3 \\ 1 & 0 & 2 \end{vmatrix}$

b) Khi hoán vị hai hàng cho nhau hay hai cột cho nhau thì chỉ dấu của định thức thay đổi.

Ví dụ: $\begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \equiv - \begin{vmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 5 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} 1 & 5 & 0 \\ 3 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix}$

c) Khi nhân định thức với một số (λ) người ta nhân tất cả các phần tử của một hàng hay của một cột với số (λ) đó:

y:

Ví dụ: $\lambda \begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} \lambda & 3\lambda & \lambda \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} 1 & 3\lambda & 1 \\ 5 & \lambda & 0 \\ 3 & 3\lambda & 2 \end{vmatrix}$

d) Một định thức bằng không khi có ít nhất hai hàng (hay cột) giống nhau.

$$\begin{vmatrix} 5 & 1 & 0 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} = 0$$

Theo b, khi hoán vị hai hàng 1 và 2 thì dấu của định thức phải thay đổi, tuy nhiên vì hai hàng này giống nhau nên định thức chỉ có thể đổi dấu khi định thức bằng 0.

d') Một định thức bằng không khi có ít nhất hai hàng (hay cột) tỉ lệ với nhau (chỉ khác nhau một thừa số nhân).

Ví dụ: $$\begin{vmatrix} 2 & 6 & 2 \\ 5 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 1 \end{vmatrix} \equiv 2\begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 1 \end{vmatrix} \equiv 2.0 = 0$$

e) Trị của định thức sẽ không thay đổi khi người ta cộng hay trừ bội số (λ lần) của một hàng (hay cột) vào một hàng (hay cột) khác

$$\begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} 1 \pm 3\lambda & 3 \pm 3\lambda & 1 \pm 2\lambda \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \quad (e)$$

Thật vậy nếu khai triển định thức ở vế trái theo hàng đầu ta sẽ có:

$$\begin{vmatrix} 1 \pm 3\lambda & 3 \pm 3\lambda & 1 \pm 2\lambda \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} = (1 \pm 3\lambda)\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} - (3 \pm 3\lambda)\begin{vmatrix} 5 & 0 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} + (1 \pm 2\lambda)\begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 3 & 3 \end{vmatrix}$$

$$= 1\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} - 3\begin{vmatrix} 5 & 0 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} + 1\begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 3 & 3 \end{vmatrix} \pm 3\lambda\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} \pm 3\lambda\begin{vmatrix} 5 & 0 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} \pm 2\lambda\begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 3 & 3 \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix} \pm \lambda\begin{vmatrix} 3 & 3 & 2 \\ 5 & 1 & 0 \\ 3 & 3 & 2 \end{vmatrix}$$

Định thức thứ hai bằng không vì có hai hàng giống nhau. Do đó hệ thức (e) được nghiệm đúng.

f) Nếu nhân tất cả các phần tử của một hàng (cột) với những đồng thừa số của các phần tử thuộc một hàng (cột) khác và cộng

các tích lại thì tổng của các tích đó sẽ bằng 0.

(Vì tổng sẽ là một định thức có hai hàng (cột) giống nhau).

Chẳng hạn xuất phát từ định thức $\begin{vmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 3 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & 5 \end{vmatrix}$ nếu ta nhân các phần tử thuộc hàng 2 với các đồng thừa số của các phần tử thuộc hàng một ta sẽ có:

$$3\begin{vmatrix} 3 & 4 \\ 0 & 5 \end{vmatrix} - 3\begin{vmatrix} 3 & 4 \\ 1 & 5 \end{vmatrix} + 4\begin{vmatrix} 3 & 3 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 3 & 3 & 4 \\ 3 & 3 & 4 \\ 1 & 0 & 5 \end{vmatrix} = 0$$

§3. MA TRẬN

1. Các định nghĩa

1.1. Ma trận

• Ma trận là một tập hợp các phần tử (thường là các số) được xếp thành hàng và cột tạo thành một hình chữ nhật (m hàng, n cột) hay một hình vuông (n hàng, n cột) đóng khung bằng [ ] hay ( ), có thể tổ hợp với các ma trận khác theo những quy tắc xác định.

Khác với định thức (là một số, theo nghĩa thông thường), ma trận là một đại lượng tính (khái niệm số mở rộng) có thể thực hiện các phép tính cơ sở (+, -, x,:).

Ví dụ:

$$A = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 3 & 2 & 4 \\ 1 & 3 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{hay một cách đại cương } A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

Phần tử a_{ij} ở hàng i cột j, ví dụ phần tử a_{23} ở hàng 2 cột 3.

Ý nghĩa của các phần tử phụ thuộc vào từng bài toán cụ thể. Ví dụ, hệ phương trình tuyến tính, n ẩn số: $x_1, x_2, ..., x_n$, n phương trình:

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + ... + a_{1n}x_n = c_1$$

$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + ... + a_{2n}x_n = c_2$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

$$a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + ... + a_{nn}x_n = c_n$$

thường được biểu diễn dưới dạng các ma trận:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & .... & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & .... & a_{2n} \\ ..... & ..... & .... & ..... \\ a_{n1} & a_{n2} & .... & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}$$

$$A \qquad X = C$$

Các phần tử thuộc ma trận A như vậy là những hệ số của các ẩn số, các phần tử thuộc ma trận X là những ẩn số và các phần tử thuộc ma trận C là những trị của các phương trình. Tích của ma trận A với ma trận X bằng ma trận C.

1.2. Các dạng ma trận.

- **Ma trận chữ nhật**: m hàng n cột ($m \neq n$) có mxn phần tử, cấp của ma trận thường được kí hiệu là (mxn)

- **Ma trận vuông**: n hàng n cột ($m = n$) có n^2 phần tử, cấp của ma trận được coi bằng n.

- **Ma trận cấp một**: chỉ gồm một phần tử a_{11}, khi đó ma trận cấp một bằng một số: $A = [a_{11}]$ (ta dễ dàng thấy rằng khái niệm ma trận là khái niệm số mở rộng).

- **Ma trận hàng**: ma trận chỉ có một hàng: (m = 1)

$$A = [a_{11}\ a_{12} \ldots a_{1n}]$$

- **Ma trận cột:** ma trận chỉ có một cột (n = 1) (để khỏi phải bỏ cách dòng người ta có thể viết các phần tử trên một dòng nhưng có dấu { }, $A = \{a_{11}, a_{21}, \ldots, a_{n1}\}$

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} \\ a_{12} \\ \vdots \\ a_{n1} \end{bmatrix}$$

Trong ví dụ về phương trình tuyến tính, các ẩn số x_n, cũng như các trị c_n tạo thành các ma trận cột.

Ma trận cột thường được sử dụng để biểu diễn một vectơ trong không gian 3 chiều {x, y, z} hay trong không gian n chiều $\{a_1, a_2, \ldots, a_n\}$

1.3. Một số định nghĩa về ma trận vuông

- **Ma trận vuông cấp n** có n hàng, n cột, n^2 phần tử

- **Các phần tử chéo**, có chỉ số hàng và chỉ số cột như nhau (a_{11}, a_{22}, ..., a_{nn}) nằm trên đường chéo chính của ma trận.

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{n1} & a_{n2} & \ldots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

- **Vết của ma trận vuông A** kí hiệu là SpA (tiếng Đức Spur là vết) là tổng các phần tử chéo:

$$SpA = \sum_i a_{ii} = a_{11} + a_{22} + \ldots + a_{nn}$$

- **Ma trận chéo**: là ma trận vuông chỉ có các phần tử chéo còn các phần tử khác đều bằng 0.

$$A = \begin{bmatrix} a_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & a_n \end{bmatrix}$$

- **Ma trận đơn vị**, thường kí hiệu là E, là một ma trận chéo mà các phần tử chéo đều bằng 1.

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix}$$

- **Ma trận đối xứng**: $a_{ij} = a_{ji}$ (các phần tử nằm đối xứng với đường chéo đều giống nhau).

- **Ma trận chuyển vị** của ma trận A kí hiệu là $\tilde{A}$ là một ma trận thu được từ ma trận A bằng cách đổi hàng thành cột theo thứ tự đã cho:

Ví dụ: $A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 3 & 5 & 4 \\ 6 & 1 & 7 \end{bmatrix}$; $B = \tilde{A} = \begin{bmatrix} 1 & 3 & 6 \\ 2 & 5 & 1 \\ 0 & 4 & 7 \end{bmatrix}$

$B = \tilde{A}$; $b_{ij} = a_{ij}$

Ma trận đối xứng đồng nhất với ma trận chuyển vị của nó. Trong phép chuyển vị, ma trận hàng chuyển vị thành ma trận cột và ngược lại. Vết của ma trận không đổi trong phép chuyển vị $SpA = Sp\tilde{A}$

2. Tổng các ma trận

2.1. Tổng của 2 ma trận

Tổng của 2 ma trận A và B có dạng như nhau là ma trận thu được bằng cách cộng các phần tử tương ứng của **A** và **B**:

$$A \pm B = C$$

$$a_{ij} \pm b_{ij} = c_{ij}$$

Ví dụ: $\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 5 & 6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 4 & 7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 & 2 \\ 9 & 13 \end{bmatrix}$

Phép cộng có tính giao hoán: $\mathbb{A} + \mathbb{B} = \mathbb{B} + \mathbb{A}$

và có tính kết hợp: $(\mathbb{A} + \mathbb{B}) + \mathbb{C} = \mathbb{A} + (\mathbb{B} + \mathbb{C})$

2.2. Tổng trực tiếp các ma trận vuông

Nếu từ hai hay nhiều ma trận vuông cùng cấp hay khác cấp A_1, $\mathbf{A}_2$,... ta lập một ma trận vuông có dạng:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & & 0 \\ & \mathbf{A}_2 & \\ 0 & & \ddots \end{bmatrix}$$

thì **A** là tổng trực tiếp của $\mathbf{A}_1$, $\mathbf{A}_2$, ... và viết: $\mathbf{A} = \mathbf{A}_1 \oplus \mathbf{A}_2 \oplus \ldots$

Ma trận **A** thuộc một dạng ma trận được gọi là ma trận giả chéo

3. Tích ma trận

3.1. Tích ma trận với một số: Nhân ma trận **A** với một số λ có nghĩa là nhân mỗi phần tử a_{ij} của A với số λ đó:

$$\lambda\mathbf{A} = \mathbb{B};\ b_{ij} = \lambda a_{ij}$$

Ví dụ: $2\begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 6 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8 & 2 \\ 12 & 4 \end{bmatrix}$

Tích của ma trận với một số như vậy là một ma trận và có tính giao hoán: $\lambda\mathbf{A} = \mathbf{A}\,\lambda = \mathbb{B}$

3.2. Tích của hai ma trận:

Tích của hai ma trận là một ma trận.

Đối với tích: AB = C thì số cột của ma trận A đứng trước ph bằng số hàng của ma trận B đứng sau, nếu gọi số đó là l thì nếu có cấp (mxl), B có cấp bằng (lxn) thì C có cấp (mxn).

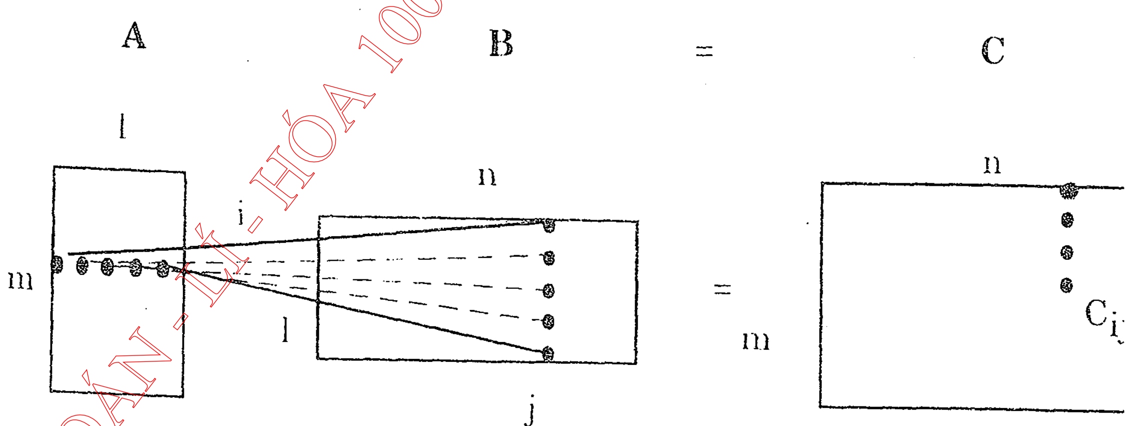
Mỗi phần tử c_{ij} của C tính theo hệ thức:

$$c_{ij} = \sum_{k=1}^{l} a_{ik} b_{kj} \qquad (1)$$

nghĩa là: $$c_{ij} = a_{i1}b_{1j} + a_{i2}b_{2j} + a_{i3}b_{3j} + ... + a_{il}b_{lj} \qquad (2)$$

Như vậy muốn xác định phần tử c_{ij} của C ta lần lượt theo thứ nhân mỗi phần tử của hàng i của A với mỗi phần tử cột j của B r sau đó cộng tất cả các tích đó.

Trong hệ thức (2) a_{il} là phần tử cuối cùng thuộc hàng i của A b_{lj} là phần tử cuối cùng thuộc cột j của B. Từ quy tắc nhân n trên, ta dễ dàng thấy số cột của A phải bằng số hàng của B



Để cụ thể, ta xét tích của ma trận A cấp (3x2) với ma trận cấp (2x4):

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \end{bmatrix}$$

$c_{11} = a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21}$ $\quad c_{21} = a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21}$ $\quad c_{31} = a_{31}b_{11} + a_{32}b_{21}$

$c_{12} = a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22}$ $\quad c_{22} = a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22}$ $\quad c_{32} = a_{31}b_{12} + a_{32}b_{22}$

$c_{13} = a_{11}b_{13} + a_{12}b_{23}$ $\quad c_{23} = a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23}$ $\quad c_{33} = a_{31}b_{13} + a_{32}b_{23}$

$c_{14} = a_{11}b_{14} + a_{12}b_{24}$ $\quad c_{24} = a_{21}b_{14} + a_{22}b_{24}$ $\quad c_{34} = a_{31}b_{14} + a_{32}b_{24}$

Ví dụ 1: $\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 3 & 1 \\ -2 & 4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 & -3 \\ -4 & 8 \end{bmatrix}$ (1)

$c_{11} = (1 \times 3) + (-1 \times -2) = 5 \qquad c_{12} = (1 \times 1) + (-1 \times 4) = -3$

$c_{21} = (0 \times 3) + (2 \times -2) = -4 \qquad c_{22} = (0 \times 1) + (2 \times 4) = 8$

Ví dụ 2: $\begin{bmatrix} 3 & 1 \\ -2 & 4 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 & -1 \\ -2 & 10 \end{bmatrix}$ (2)

So sánh (1) và (2) ta thấy **AB ≠ BA**, nói chung tích của hai ma trận không giao hoán.

Ví dụ 3. $\begin{bmatrix} 2 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 3 \\ 4 \end{bmatrix} = 10$. Tích của một ma trận hàng với một ma trận cột như vậy bằng một số (ma trận cấp 1)

3.3. Tích của nhiều ma trận

Tích của nhiều ma trận ABC chỉ thực hiện được khi số cột của ma trận đứng trước bằng số hàng của ma trận đứng liền sau nó.

Tích của các ma trận có tính kết hợp:

$$(AB)C = A(BC) = ABC$$

3.4. Tích một số ma trận vuông đặc biệt

• **Tích của hai ma trận giả chéo.**

Ma trận giả chéo là ma trận mà các phần tử chiếm các ô vuông nằm dọc theo đường chéo chính có trị khác không còn các phần tử không thuộc các ô vuông đều bằng 0. Dưới đây ta xét phép nhân của hai ma trận thuộc loại này.

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 2 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 4 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 12 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 5 & 9 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 9 & 7 \end{bmatrix}$$

Ta thấy trong tích ma trận, cũng gồm những ô vuông giống n các ô vuông trong các thừa số. Ngoài ra ta cũng thấy rằng c phần tử trong các khối vuông trong tích ma trận hoàn toàn đu quyết định chỉ bởi các phần tử trong hai khối tương ứng.

Như vậy khi hai ma trận gồm những ma trận nhỏ cùng l được nhân với nhau thì các ma trận nhỏ tương ứng có thể coi n hoàn toàn độc lập đối với nhau.

- **Tích của hai ma trận chéo.**

Ma trận chéo có thể được coi là trường hợp đặc biệt của ma trận giả chéo, trong đó mỗi ma trận vuông con là một ma trận c 1 chỉ có một phần tử, được coi là độc lập đối với nhau. Vì v tích của hai ma trận chéo cùng cấp là một ma trận chéo cùng c mà mỗi phần tử chéo bằng tích các phần tử chéo tương ứng tro hai ma trận được nhân.

$$\begin{bmatrix} a_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{22} & \dots & 0 \\ & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & b_{22} & \dots & 0 \\ & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & b_{nn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & c_{22} & \dots & 0 \\ & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & c_{nn} \end{bmatrix}$$

$$c_{ii} = a_{ii} b_{ii}$$

- **Tích của hai ma trận đơn vị E**

Ma trận đơn vị là trường hợp đặc biệt của ma trận chéo trong đó tất cả các phần tử chéo đều bằng 1 vì 1 x 1 = 1 nên tích của hai ma trận đơn vị cũng là ma trận đơn vị: E.E = E

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

Tích của một ma trận A với ma trận đơn vị E.

Từ quy tắc nhân ma trận ta dễ dàng thấy rằng tích của một ma trận A với ma trận đơn vị E cùng cấp bằng chính ma trận A đó. Phép nhân này có tính giao hoán: AE = EA = A

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ & & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

Với các đặc điểm trên, ma trận đơn vị E giữ vai trò giống như vai trò của số 1 trong các phép nhân đại số hay số học (1 x 1 = 1; a x 1 = 1 x a = a) hay phép đồng nhất E trong các nhóm đối xứng ($C_nE = EC_n = C_n$)

4. Ma trận nghịch đảo

Ta đã biết, trong đại số hay số học, nghịch đảo một số a thì bằng thương của đơn vị chia cho số a: $\left(\frac{1}{a}\right)$. Một cách tương tự, ma trận nghịch đảo của một ma trận vuông A, kí hiệu là A^{-1} là một ma trận vuông cùng cấp sao cho tích của A với A^{-1} bằng ma trận đơn vị cùng cấp (tích này có tính giao hoán).

$$AA^{-1} = A^{-1}A = E \text{ hay } A^{-1} = \frac{E}{A}$$

vì $A = \dfrac{E}{A^{-1}}$ nên thương $\dfrac{B}{A}$ chính là tích BA^{-1} nghĩa là nhân B với nghịch đảo của A.

Ở đây ta cần lưu ý rằng biểu thức tính ma trận nghịch đảo có chứa định thức tương ứng ở mẫu số. Như đã biết, phép chia không xác định khi mẫu số bằng 0, vì vậy, chỉ những ma trận mà định thức tương ứng khác không mới có ma trận nghịch đảo.

Vì chỉ những định thức vuông mới có thể khác không nên ta có quy tắc sau:

Chỉ những ma trận vuông mới có nghịch đảo.

Tuy nhiên, điều kiện nêu trong quy tắc trên mới là điều kiện cần mà chưa là điều kiện đủ vì không phải tất cả các ma trận vuông đều có định thức khác không. Một ma trận có định thức bằng không được gọi là *ma trận kì dị*. Chỉ những ma trận vuông có định thức khác không mới có nghịch đảo và được gọi là *ma trận không kì dị*.

5. Xác định ma trận nghịch đảo A^{-1} của A

- Ta đã biết định thức D của A (kí hiệu là $|A|$) được tính theo hệ thức:

$$D = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}A^{ij} \qquad \text{hay } D = \sum_{i=1}^{n} a_{ij}A^{ij}$$

(Đối với một trị của i) (Đối với một trị của j)

trong đó A_{ij} được gọi là đồng thừa số (cofacteur) của phần tử a_{ij}.

- Từ ma trận $A = [a_{ij}]$ ta thay tất cả các phần tử a_{ij} của ma trận bằng các đồng thừa số A^{ij} tương ứng ta sẽ được ma trận kí hiệu là $[A^{ij}]$.

Ma trận chuyển vị của $[A^{ij}]$ kí hiệu là $[A^{ji}]$. Người ta gọi ma trận này là ma trận phụ của ma trận A và kí hiệu là $\overline{A}$.

Ma trận phụ của $[a_{ij}]$ là $[A^{ji}]$ ($\equiv \overline{A}$)

Nếu nhân A với $\overline{A}$ ta được (thí dụ ma trận A cấp 3)

$$A\overline{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^{11} & A^{21} & A^{31} \\ A^{12} & A^{22} & A^{32} \\ A^{13} & A^{23} & A^{33} \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} a_{11}A^{11}+a_{12}A^{12}+a_{13}A^{13} & a_{11}A^{21}+a_{12}A^{22}+a_{13}A^{23} & a_{11}A^{31}+a_{12}A^{32}+a_{13}A^{33} \\ a_{21}A^{11}+a_{22}A^{12}+a_{23}A^{13} & a_{21}A^{21}+a_{22}A^{22}+a_{23}A^{23} & a_{21}A^{31}+a_{22}A^{32}+a_{23}A^{33} \\ a_{31}A^{11}+a_{32}A^{12}+a_{33}A^{13} & a_{31}A^{21}+a_{32}A^{22}+a_{33}A^{23} & a_{31}A^{31}+a_{32}A^{32}+a_{33}A^{33} \end{bmatrix}$$

Ta dễ dàng thấy rằng mỗi phần tử chéo trong ma trận thu được chính là định thức D lần lượt được khai triển theo hàng 1, hàng 2 và hàng 3.

Còn các phần tử không nằm trên đường chéo của ma trận thu được chính là tổng các tích của các phần tử của một hàng với đồng thừa số của các phần tử thuộc một hàng khác, và như ta biết (xem định thức) các tổng này bằng không (định thức có hai hàng giống nhau). Tóm lại ta thu được một ma trận mà các phần tử chéo đều bằng D hay $|A|$ còn các phần tử khác đều bằng 0. Ma trận này sẽ bằng tích của D với ma trận đơn vị E.

$$A\overline{A} = \begin{bmatrix} D & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & D & 0 & \dots & 0 \\ & & \ddots & & \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & D \end{bmatrix} = D\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ & & \ddots & & \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{bmatrix} = DE$$

Mặt khác, theo định nghĩa: $AA^{-1} = A^{-1}A = E$

nên: $A\overline{A} = AA^{-1}D$ hay $A^{-1} = \dfrac{\overline{A}}{D}$

Điều đó có nghĩa là ma trận nghịch đảo của A bằng thương cỉ ma trận phụ của A chia cho định thức của A. Do đó mỗi phần t của ma trận nghịch đảo bằng phần tử tương ứng của ma trận ph chia cho định thức D của A.

Như đã biết phép chia sẽ không xác định khi mẫu số bằn không nên chỉ có những ma trận mà định thức tương ứng khá không mới có ma trận nghịch đảo.

Ví dụ ta có $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ ta xác định A^{-1}

$D = 1\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} + 1\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = 1$. Vì định thức $D \neq 0$ nên A có nghịc đảo.

Từ A ta có $\mathbf{A}^{ij} = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 2 & 1 \end{bmatrix} \rightarrow \mathbf{A}^{ji} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ -2 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Chia từng phần tử của A^{ji} cho D = 1, ma trận không đổi, do đó:

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ -2 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad (1)$$

Thử lại: $AA^{-1} = E$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ -2 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Ta thấy kết quả (1) là đúng

6. Ma trận đồng dạng

• Giống như các phần tử đồng dạng trong một nhóm, các ma trận đồng dạng liên hệ với nhau qua phép biến đổi đồng dạng.

Hai ma trận vuông A và B gọi là đồng dạng hay liên hợp với nhau khi ta có:

$$\mathbb{B} = \mathbb{X}^{-1}\mathbb{A}\mathbb{X} \text{ hoặc } \mathbb{A} = \mathbb{X}\mathbb{B}\mathbb{X}^{-1}$$

trong đó X là một ma trận vuông cùng cấp.

• Các ma trận đồng dạng có đặc tính là chúng có vết như nhau.

$$\text{Sp}\mathbb{A} = \text{Sp}\mathbb{B} \text{ hay } \chi_A = \chi_B$$

Chứng minh:

Trước hết ta chứng minh định lí:

Nếu **AB** = **C** và **BA** = **D** thì Sp**C** = Sp**D**

Thật vậy:

$$\chi_C = \sum_i c_{ii} = \sum_i \sum_j a_{ij} b_{ji}$$

$$\chi_D = \sum_j d_{jj} = \sum_j \sum_i b_{ji} a_{ij} = \sum_i \sum_j b_{ji} a_{ij}$$

$$= \sum_i \sum_j a_{ij} b_{ji} = \chi_C$$

Tiếp theo ta chứng minh: Sp$\mathbb{B}$ = Sp$\mathbb{A}$

Thật vậy, vết của $\mathbb{B}$ = vết của $\mathbb{X}^{-1}\mathbb{A}\mathbb{X}$ = vết của $(\mathbb{X}^{-1}\mathbb{A})\mathbb{X}$

$$= \chi \text{ của } \mathbb{X}(\mathbb{X}^{-1}\mathbb{A}) = \chi \text{ của } (\mathbb{X}\mathbb{X}^{-1})\mathbb{A}$$

$$= \chi \text{ của } \mathbb{A}$$

7. Ma trận vuông UNITA

Ma trận unita (thực) là một ma trận mà tổng bình phương các phần tử ở cùng hàng hay cùng cột thì bằng 1, tổng các tích hai phần tử tương ứng của hai hàng hay hai cột bất kì đều bằng 0.

Ví dụ 1:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} : (-1)^2 + (0)^2 = (0)^2 + (-1)^2 = (-1)^2 + (0)^2 = (0)^2 + (-1)^2 = 1$$

$$[(-1)(0)] + [(0)(-1)] = [(-1)(0) + (0)(-1)] = 0$$

Ví dụ 2: Ma trận quay C_φ:

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{bmatrix} = (\cos\varphi)^2 + (-\sin\varphi)^2 = \cos^2\varphi + \sin^2\varphi = 1$$

$$(\cos\varphi)(\sin\varphi) + (-\sin\varphi)(\cos\varphi) = 0$$

Ví dụ 3: $\begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$ **Ví dụ 4:** $\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

- Các ma trận unita có đặc tính là:

Ma trận nghịch đảo của ma trận unita bằng chính ma trận chuyển vị của ma trận đó.

Ví dụ: $U = \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{bmatrix}$; $U^{-1} = \tilde{U} = \begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{bmatrix}$

- Ngoài ra các ma trận unita còn có những đặc tính sau đây:

- Tích của hai ma trận unita vuông cấp n là một ma trận unita vuông cấp n.

- Ma trận đơn vị E cấp n là một ma trận unita.
- Nghịch đảo của ma trận unita cấp n cũng là một ma trận unita cấp n.
- Phép nhân ma trận unita có tính kết hợp.

Như vậy, ta thấy tập hợp các ma trận unita (không kì dị) cấp n thoả mãn các tiêu chuẩn của một nhóm và tạo thành một nhóm gọi là *nhóm ma trận unita.*

Chính từ đặc điểm nói trên, trong lí thuyết nhóm người ta sử dụng các ma trận unita để biểu diễn các nhóm (phần tiếp sau).

BÀI TẬP

V. 1. Cho định thức $\begin{vmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 1 \end{vmatrix}$

a) Hãy khai triển định thức theo hàng 1

b) Hãy khai triển định thức theo cột 2

2. Cho hai ma trận $A = \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 3 & 5 \end{bmatrix}$ và $B = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$

a) Hãy tính AB

b) Hãy tính BA

c) Cho nhận xét

3. Tính ma trận nghịch đảo của ma trận $\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

4. Cho ma trận $A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

a) Hãy tính định thức của ma trận trên.

b) Hãy tính ma trận phụ $\overline{A}$ của ma trận A.

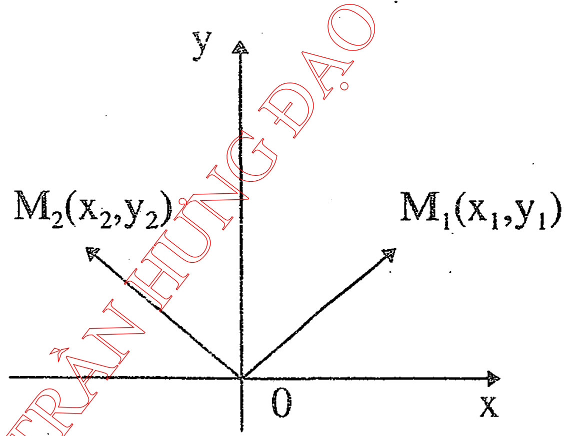
c) Hãy tính ma trận nghịch đảo A^{-1} của A.

VI. BIỂU DIỄN NHÓM

§1. MA TRẬN VÀ PHÉP BIẾN ĐỔI HÌNH HỌC

Ma trận được sử dụng chủ yếu trong các phép biến đổi. Ta giả dụ trên mặt phẳng xy có vectơ $\overrightarrow{OM_1}$ xác định bởi các tọa độ x_1 và y_1. Ta giả thiết, nếu vectơ $\overrightarrow{OM_1}$ được phản chiếu qua mặt phẳng yz thì ta có vectơ $\overrightarrow{OM_2}$ xác định bởi các tọa độ x_2 và y_2. Ta dễ dàng thấy rằng: $x_2 = -x_1$, $y_2 = y_1$ hay

$$x_2 = -1x_1 + 0y_1 \quad (1)$$
$$y_2 = 0x_1 + 1y_1$$



Hình VI-1. *Biến đổi vectơ qua phép phản chiếu σ(yz)*

Phép biến đổi diễn tả bằng hệ phương trình (1) có thể được viết dưới dạng phương trình ma trận sau đây:

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

Trong đó, các vectơ $\overrightarrow{OM_1}$, $\overrightarrow{OM_2}$ được biểu diễn bằng các ma trận cột, tập hợp các hệ số của x_1, y_1 được biểu diễn bằng một ma trận vuông.

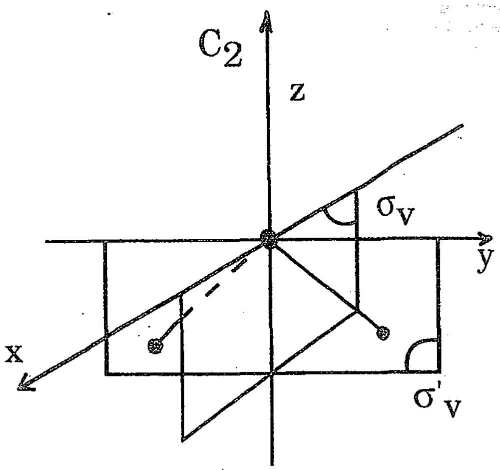
Đó là một ví dụ về việc sử dụng ma trận trong phép biến đổi hình học từ vectơ $\overrightarrow{OM_1}$ thành vectơ $\overrightarrow{OM_2}$ qua phép phản chiếu. Đối với nhóm đối xứng, mỗi nhóm có một số phép đối xứng xác định, thí dụ phân tử H_2O thuộc nhóm C_{2v} có 4 phép đối xứng E,

C_2, σ_v, σ_v'. Với sự thực hiện các phép đối xứng này phân tử được đưa về vị trí tương đương hay vị trí đồng nhất. Ta giả dụ nếu phép phản chiếu nói trên trùng với phép phản chiếu σ_v trong phân tử H_2O thì ứng với một nguyên tử ở vị trí x_1, y_1 sẽ có một nguyên tử tương đương ở vị trí x_2, y_2 thoả mãn phương trình ma trận trên.

§2. BIỂU DIỄN NHÓM

Ta đã biết, tập hợp các phép đối xứng khả dĩ của một phân tử tạo thành một nhóm, ta cũng đã biết tập hợp các ma trận vuông unita (không kì dị) cùng cấp cũng thoả mãn các tiêu chuẩn của một nhóm. Vì vậy, người ta có thể biểu diễn các phép đối xứng bằng các ma trận unita. Để cụ thể, ta xét phân tử H_2O thuộc nhóm C_{2v} với 4 phép đối xứng {E, C_2, σ_v, σ_v'}

Ta quy ước chọn trục C_2 trùng với trục tọa độ z, mặt phẳng σ_v trùng với mặt xz, mặt phẳng σ_v' trùng với mặt yz.



Hình VI-2. *Phân tử H_2O và hệ tọa độ quy ước*

Dưới đây ta xét các ma trận biểu diễn các phép đối xứng E, σ_v, σ_v' thực hiện lên một điểm có tọa độ là y và z (y và z được là hệ các hàm cơ sở). Đối với phép đồng nhất E chẳng hạn, không làm thay đổi các tọa độ nên ta viết $E\begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix}$, do đó:

từ $E\begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix}$ ta có thể viết: $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix}$

từ $C_2\begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ z \end{bmatrix}$ ta có thể viết: $\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ z \end{bmatrix}$

từ $\sigma_v\begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ z \end{bmatrix}$ ta có thể viết: $\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -y \\ z \end{bmatrix}$

từ $\sigma'_v\begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix}$ ta có thể viết: $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ z \end{bmatrix}$

Cũng như các phép đối xứng E, C_2, σ_v, σ_v', bốn ma trận unita trên cũng thoả mãn bảng nhân của nhóm C_{2v}, chẳng hạn:

Ứng với phép nhân $C_2\sigma_v = \sigma_v'$

ta cũng có: $\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$

Ứng với 4 phép đối xứng E, C_2, σ_v, σ_v' *bộ bốn ma trận*:

$$\Gamma_a = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

lập thành *một biểu diễn* (kí hiệu là Γ) của nhóm C_{2v}

Biểu diễn nhóm là một bộ các ma trận cùng cấp biểu diễn các phép đối xứng của nhóm, thoả mãn bảng nhân nhóm.

Dạng và cấp các ma trận trong các biểu diễn phụ thuộc vào hệ tọa độ, các hàm cơ sở và số các hàm cơ sở. Chẳng hạn, nếu ta thực hiện các phép đối xứng lên một điểm có tọa độ là x, y và z ta sẽ có biểu diễn:

$$\Gamma_b = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Đặc biệt, nếu ta lại gắn với mỗi nguyên tử trong phân tử H_2O, 3 vectơ đơn vị hướng theo các trục tọa độ x, y, z và muốn xét sự biến đổi và sự hoán vị các vectơ đó thì ta sẽ có một biểu diễn với các ma trận cấp 9.

Số biểu diễn như vậy có thể là rất lớn. Tuy nhiên, các biểu diễn này có thể biến đổi thành một số biểu diễn cơ sở xác định có ý nghĩa cơ bản trong lí thuyết nhóm mà ta sẽ xét trong các mục tiếp theo.

§3. BIỂU DIỄN KHẢ QUY VÀ BIỂU DIỄN BẤT KHẢ QUY

1. Biểu diễn khả quy (BdKQ)

Ta giả thiết một bộ các ma trận **E**, **A**, **B**, **C**,... tạo thành một biểu diễn Γ của nhóm. Nếu ta thực hiện cùng một phép biến đổi đồng dạng lên từng ma trận thì ta sẽ có một tập hợp các ma trận mới: **E'**, **A'**, **B'**, **C'**...

$$\mathbf{E}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{E}\mathbf{X} \qquad \mathbf{A}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{X}$$

$$\mathbf{B}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{X} \qquad \mathbf{C}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{C}\mathbf{X}...$$

Ta dễ dàng chứng minh được rằng, tập hợp các ma trận mới này cũng là một biểu diễn của nhóm. Thực vậy, nếu ta có: **AB** = **C**

ta sẽ có: $\mathbf{A}'\mathbf{B}' = (\mathbf{X}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{X})(\mathbf{X}^{-1}\mathbf{B}\mathbf{X}) = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{A}(\mathbf{X}\mathbf{X}^{-1})\mathbf{B}\mathbf{X}$

$$= \mathbf{X}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{B}\mathbf{X} = \mathbf{X}^{-1}(\mathbf{A}\mathbf{B})\mathbf{X}$$

$$= \mathbf{X}^{-1}\mathbf{C}\mathbf{X} = \mathbf{C}'$$

Điều đó có nghĩa là tất cả các tích của các ma trận mới đều tương ứng với tất cả các tích của các ma trận trong biểu diễn cũ (nghĩa là cùng thoả mãn bảng nhân nhóm).

Bây giờ ta giả thiết, bằng các phép biến đổi đồng dạng ta có thể biến đổi tất cả các ma trận **E**, **A**, **B**, **C**..., thành các ma trận chéo

hay giả chéo E', A' B', C'... dưới dạng:

$$A' = X^{-1}AX = \begin{bmatrix} A'_1 & & & \\ & A'_2 & & \\ & & A'_3 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix}$$

$$B' = X^{-1}BX = \begin{bmatrix} B'_1 & & & \\ & B'_2 & & \\ & & B'_3 & \\ & & & \ddots \end{bmatrix} \quad C' = \ldots$$

(trong đó các ma trận con tương ứng ví dụ A'_1, B'_1, C'_1.... có cấp như nhau) thì như ta đã biết (V, §3 –3.4) phép nhân các khối tương ứng độc lập đối với nhau và ta có thể viết:

$$A'_1B'_1 = C'_1; A'_2B'_2 = C'_2, A'_3B'_3 = C'_3$$

Điều đó có nghĩa là bộ các ma trận nhỏ cũng lập thành một biểu diễn của nhóm. Biểu diễn Γ xuất phát, như vậy đã được biến đổi thành một số các biểu diễn tương đương:

$$\Gamma'_1(E'_1, A'_1, B'_1, C'_1), \Gamma'_2(E'_2, A'_2, B'_2, C'_2), \Gamma'_3(E'_3, A'_3, B'_3, C'_3)\ldots$$

Trong trường hợp này người ta nói biểu diễn Γ là một biểu diễn khả quy.

Biểu diễn khả quy là một biểu diễn có thể biến đổi đồng dạng thành một số các biểu diễn có chiều nhỏ hơn.

(Chiều của biểu diễn bằng cấp của ma trận trong biểu diễn). Bằng phép biến đổi đồng dạng, tất cả các ma trận có thể đưa về dạng chéo hay giả chéo tức là tổng trực tiếp của 2 hay nhiều ma trận có cấp nhỏ hơn.

• Các biểu diễn Γ_a, Γ_b đối với nhóm C_{2v} được nói ở trên đều là

các BdKQ. Vì các ma trận trong các biểu diễn này đều đã là các ma trận chéo nên ta không cần phải thực hiện các phép biến đổi đồng dạng đối với các ma trận đó.

Chẳng hạn từ biểu diễn Γ_b ba chiều ta có 3 biểu diễn một chiều

$$\begin{array}{cccc} E & C_2 & \sigma'_v & \sigma_v \end{array}$$

$$\Gamma_b: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Γ_1: [1] [−1] [1][−1]

Γ_2: [1] [−1][−1] [1]

Γ_3: [1] [1] [1] [1]

Biểu diễn Γ được coi là bằng tổng trực tiếp các biểu diễn Γ_1, Γ_2 và Γ_3: $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$

Trong trường hợp tổng quát người ta viết: $\Gamma = \sum_i a_i \Gamma_i$

a_i là số lần có mặt của Γ_i trong Γ (trong trường hợp này các biểu diễn Γ_1, Γ_2, Γ_3 đều khác nhau, chỉ có mặt một lần nên các $a_i = 1$).

• Trong trường hợp mà các ma trận trong BdKQ chưa phải là các ma trận chéo hay giả chéo thì ta phải chéo hoá các ma trận nghĩa là thực hiện các phép biến đổi đồng dạng để đưa tất cả các ma trận về dạng chéo hay giả chéo. Thí dụ ta có biểu diễn Γ_x với bộ ma trận sau:

$$\Gamma_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Trong đó các ma trận thứ ba và thứ tư ứng với các phép biến đổi σ_v và σ_v' chưa phải là các ma trận chéo. Áp dụng phép biến

đổi đồng dạng $X^{-1}\sigma_v X$ và $X^{-1}\sigma_v' X$ với sự sử dụng ma trận unita cung cấp: $X = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$ với $X^{-1} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$

ta có thể chéo hoá các ma trận trên:

$$X^{-1}\sigma_v X = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$X^{-1}\sigma_v' X = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Từ đó ta có một biểu diễn Γ_x' tương đương:

$$\Gamma_x' = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Biểu diễn này như vậy là tổng trực tiếp của các biểu diễn sau:

$\Gamma_{x1}' = [1]\ [-1]\ \ [1]\ [-1]$

$\Gamma_{x2}' = [1]\ [-1]\ [-1]\ \ [1]$

Ở đây ta cũng cần nhớ lại rằng, sau phép biến đổi đồng dạng, vết của ma trận không thay đổi. Trong 2 ví dụ về phép biến đổi đồng dạng ở trên ta thấy vết của các ma trận này trước và sau khi biến đổi đồng dạng đều bằng không.

2. Biểu diễn bất khả quy (BdBKQ)

Ngược với trường hợp nói trên, có những biểu diễn không thể biến đổi đồng dạng thành những biểu diễn có số chiều nhỏ hơn, những biểu diễn này là những biểu diễn bất khả quy.

Biểu diễn bất khả quy là biểu diễn không thể quy đổi được thành các biểu diễn có số chiều nhỏ hơn bằng phép biến đổi đồng dạng. Đặc biệt các biểu diễn một chiều bao giờ cũng là những BdBKQ. Đối với nhóm C_{2v} có 4 biểu diễn bất khả quy:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1	−1
Γ_3	1	−1	1	−1
Γ_4	1	−1	−1	1

Đối với các biểu diễn một chiều, vì mỗi ma trận chỉ có một phần tử duy nhất nên vết của ma trận cũng bằng trị của phần tử đó. Vết của ma trận còn được gọi là đặc biểu của ma trận.

Đặc biểu của biểu diễn đối với một phép đối xứng R nào đó, kí hiệu χ(R) là vết của ma trận biểu diễn phép đối xứng đó. Thí dụ, đối với biểu diễn Γ_2 ta có:

$$\chi(E) = 1, \chi(C_2) = 1, \chi(\sigma_v) = -1, \chi(\sigma_v') = -1$$

Biểu diễn BKQ giữ một vị trí đặc biệt trong lí thuyết nhóm mà những tính chất cơ bản của chúng sẽ được nói đến trong mục sau đây.

§4. CÁC TÍNH CHẤT CỦA BIỂU DIỄN VÀ CỦA CÁC ĐẶC BIỂU

• Các tính chất của các biểu diễn và các đặc biểu của chúng có thể được suy ra từ định lí cơ bản gọi là định lí về hệ thức trực giao giữa các BdBKQ[1]

Định lí này được diễn tả dưới dạng một hệ thức tổng quát áp

[1] Xem tài liệu tham khảo [2], phần phụ lục

dụng cho mọi nhóm:

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\sqrt{\frac{l_i}{h}}\Gamma_j(R)_{m'n'}\sqrt{\frac{l_j}{h}} = \delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \quad (1)$$

hay

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_j(R)_{m'n'} = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\delta_{ij}\delta_{mm'}\delta_{nn'} \quad (1')$$

trong đó: đenta Kronecker $\delta_{mn} = \begin{cases} 0 \text{ khi } m \neq n \\ 1 \text{ khi } m = n \end{cases}$

Γ_i (R) là ma trận ứng với phép đối xứng R của biểu diễn BKQ thứ i và $\Gamma_i(R)_{mn}$ là phần tử mn (hàng m, cột n) của ma trận này.

h = cấp của nhóm

l_i = chiều của biểu diễn thứ i đồng thời là cấp của ma trận trong biểu diễn

• Ta xét mấy trường hợp:

1 - Trường hợp i = j (cùng một biểu diễn) và m = m', n = n'.

Khi đó ta có:

$$\sum \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_i(R)_{mn} = \frac{h}{l_i} \quad (2)$$

hay:

$$\sum \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_i(R)_{mn}\frac{l_i}{h} = 1 \quad (2')$$

2 - Trường hợp i = j, m ≠ m' và (hay là) n ≠ n'

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_i(R)_{m'n'} = 0 \quad (3)$$

3 - Trường hợp i ≠ j và m = m', n = n'

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn}\Gamma_i(R)_{mn} = 0 \quad (4)$$

Ta cũng có kết quả như 3) khi $i \neq j$, $m \neq m'$, $n \neq n'$

Các hệ thức (2), (3), (4) cho thấy các phần tử ma trận $\Gamma_i(R_1)_{mn}$, $\Gamma_i(R_2)_{mn}$, ..., $\Gamma_i(R_h)_{mn}$ của h phần tử của nhóm có thể coi như là các thành phần của một vectơ h chiều, vectơ này được chuẩn hoá khi bình phương độ dài của nó bằng h/l_i và trực giao với một vectơ bất kì khác thu được bằng cách chọn các phần tử ma trận có chỉ số m, n khác, nó cũng trực giao với các vectơ tương tự thu được từ một BdBKQ khác của nhóm.

• Một cách cụ thể ta xét các biểu diễn BKQ của nhóm C_{3v}

	E	σ_v	σ_v'	σ_v''	C_3	C_3^2
Γ_1	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]	[1]
Γ_2	[1]	[−1]	[−1]	[−1]	[1]	[1]
Γ_3	$\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}$

• Ví dụ về trường hợp 1: $i = j$; $m = m'$, $n = n'$

$$\sum_R \Gamma_1(R)_{11}\Gamma_1(R)_{11} = (1 \times 1) \times 6 = 6$$

$$\sum_R \Gamma_2(R)_{11}\Gamma_2(R)_{11} = 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + 1^2 + 1^2 = 6$$

$$\sum \Gamma_3(R)_{11}\Gamma_3(R)_{11} = 1^2 + (-1)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 +$$

$$+\left(-\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{6}{2} = 3$$

• Ví dụ về trường hợp 2: $i = j$; $m \neq m'$, $n = n'$

$$\sum_R \Gamma_3(R)_{11}\Gamma_3(R)_{21} = (1)(0)+(-1)(0)+(1/2)(-\sqrt{3}/2) + (1/2)(\sqrt{3}/2)+(-1/2)(-\sqrt{3}/2)+(-1/2)(\sqrt{3}/2) = 0$$

- Ví dụ về trường hợp 3: i ≠ j, m = m', n = n'

$$\sum_R \Gamma_1(R)_{11}\Gamma_3(R)_{11} = 1.1 + 1(-1) + 1(1/2) + 1(1/2) + 1(-1/2) + 1(-1/2) = 0$$

- Từ định lí cơ bản nói trên ta suy ra 6 quy tắc sau đây về các tính chất của biểu diễn và của các đặc biểu. Vì giữa các biểu diễn BKQ và các đặc biểu của nhóm có mối tương quan đơn trị nên người ta thường chỉ sử dụng các đặc biểu mà không cần sử dụng các BdBKQ.

Để có thể lấy các ví dụ, cụ thể hoá các quy tắc này ta ghi ở dưới đây các đặc biểu của các biểu diễn thuộc 2 nhóm quen thuộc là nhóm C_{2v} và nhóm C_{3v}.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1	−1
Γ_3	1	−1	1	−1
Γ_4	1	1	−1	−1

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0

Quy tắc 1.

Trong một biểu diễn (KQ hay BKQ) đã cho, đặc biểu của tất cả các ma trận thuộc các phép đối xứng của cùng một lớp đều bằng nhau.

Ví dụ, xét các BdBKQ của nhóm C_{3v} ở trang trước đây ta thấy

các phép đối xứng σ_v, σ_v', σ_v'' cũng như C_3 và C_3^2 thuộc cùng một lớp đều có đặc biểu như nhau. (Vì vậy các phép đối xứng thuộc cùng một lớp được gộp lại và ghi là $3\sigma_v$, $2C_3$).

Vì tất cả các phần tử của cùng một lớp liên hợp với nhau từng đôi một nên tất cả các ma trận ứng với các phần tử của cùng một lớp trong một biểu diễn bất kì cũng phải liên hợp với nhau và như ta đã biết, các ma trận đồng dạng hay liên hợp với nhau đều có các đặc biểu giống nhau.

Quy tắc 2.

Số BdBKQ của nhóm bằng số lớp của nhóm

Ví dụ, nhóm C_{2v} có 4 lớp (nhóm giao hoán) có 4 BdBKQ, nhóm C_{3v} có 3 lớp, theo quy tắc 2 có 3 BdBKQ.

Quy tắc 3.

Số chiều l_i của BdBKQ Γ_i bằng đặc biểu của biểu diễn đối với phép đồng nhất E tức là bằng $\chi_i(E)$.

Ví dụ: đối với nhóm C_{2v} các đặc biểu của E đều bằng 1 do đó các biểu diễn đều một chiều: $l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$

Đối với nhóm C_{3v}, $\chi(E)$ thuộc Γ_1, Γ_2 đều bằng 1 nên các biểu diễn này một chiều, $\chi(E)$ thuộc Γ_3 bằng 2 nên biểu diễn có chiều $l = 2$.

Quy tắc 4: *Tổng các bình phương số chiều của các biểu diễn BKQ của một nhóm hữu hạn bằng cấp h của nhóm:*

$$\sum_i l_i^2 = h \quad \text{hay} \quad \sum_i [\chi_i(E)]^2 = h$$

Ví dụ, đối với nhóm C_{2v} ta có $1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = h = 4$

đối với nhóm C_{3v} ta có: $1^2 + 1^2 + 2^2 = h = 6$

Quy tắc 5. *Tổng các bình phương đặc biểu của một biểu diễn BKQ bất kì bằng cấp h của nhóm:*

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h$$

Ví dụ: Với Γ_2 thuộc nhóm C_{2v} ta có: $1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + 1^2 = h = 4$;

với Γ_1 thuộc nhóm C_{3v} ta có: $1^2 + 2(1)^2 + 3(1)^2 = h = 6$

Với Γ_3 ta có: $2^2 + 2(-1)^2 + 3(0)^2 = h = 6$

Quy tắc 6: *Các vectơ mà các thành phần là những đặc biểu của hai biểu diễn BKQ khác nhau thì trực giao với nhau* (xem lại điều kiện trực giao của hai vectơ)

Với $i \neq j$: $\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0$

Ví dụ, trong nhóm C_{2v} xét Γ_1 và Γ_2 ta có:

$$(1)(1) + (1)(1) + (1)(-1) + (1)(-1) = 0$$

trong nhóm C_{3v}, với Γ_2 và Γ_3 ta có:

$$(1)(2) + 2(1)(-1) + (3)(-1)(0) = 0$$

Ghi chú:

- Nhóm giao hoán (mỗi phần tử của nhóm tạo thành một lớp riêng) chỉ có các biểu diễn BKQ một chiều (ví dụ nhóm C_{2v}).

- Nhóm không giao hoán không có đối xứng cao đặc biệt thì ngoài biểu diễn BKQ một chiều còn có biểu diễn BKQ 2 chiều.

- Nhóm không giao hoán có đối xứng cao đặc biệt thì ngoài BKQ một chiều, 2 chiều còn có thể có BKQ 3 chiều.

- Không có nhóm điểm đối xứng có số chiều lớn hơn 3.

§5. TỪ ĐẶC BIỂU, PHÂN TÍCH Bd KQ THÀNH CÁC BdBKQ

Ta đã biết, bằng phương pháp biến đổi đồng dạng ta có th chéo hoá các ma trận trong các biểu diễn KQ và từ đó ta có th phân tích các biểu diễn KQ thành các biểu diễn BKQ.

$$\Gamma = \sum_i a_i\Gamma_i \qquad (1)$$

a_i là số lần biểu diễn BKQ Γ_i có mặt trong biểu diễn KQ Γ. V đặc biểu (vết) của ma trận không đổi trong phép biến đổi đồng dạng nên ta có thể viết:

$$\chi(R) = \sum_i a_i\chi_i(R) \qquad (2)$$

Để cụ thể hoá ta giả thiết: $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_1 = 2\Gamma_1 + \Gamma_2$

Xét một phép đối xứng R nào đó, nếu đặc biểu của ma trận biểu diễn phép đối xứng này trong các biểu diễn (BKQ): Γ_1 và Γ_2 đều bằng 1 thì đặc biểu của ma trận tương ứng trong biểu diễn (KQ) Γ sẽ bằng: $\chi(R) = 2.1 + 1 = 3$.

Từ (2) và từ các quy tắc nêu ở trên ta có công thức tính hệ số a_i (số lần mà một biểu diễn Γ_i có trong biểu diễn Γ):

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_R \chi_i(R)\chi(R) \qquad (3)$$

$\chi_i(R)$ là đặc biểu của biểu diễn (BKQ) Γ_i đối với phép đối xứng R.

Để cụ thể hoá cách tính a_i ta ghi lại ở đây các đặc biểu của các biểu diễn BKQ thuộc nhóm C_{3v} cùng với một biểu diễn KQ (Γ') mà ta cần phân tích thành các biểu diễn BKQ.

Từ công thức trên ta xét lần lượt:

hể
hể

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ'	7	1	−3

Vì
ng

a_1, a_2 và a_3 (với h = 6)

$$a_1 = \frac{1}{6}[(1.7) + 2(1.1) + 3(-3.1)] = 0$$

$$a_2 = \frac{1}{6}[(1.7) + 2(1.1) + 3(-1)(-3)] = 3$$

$$a_3 = \frac{1}{6}[(2.7) + 2(-1)(1) + 3(0)(-3)] = 2$$

ận
Γ_2
ễn

Từ đó ta có $\Gamma' = 3\Gamma_2 + 2\Gamma_3$

(Γ' là tổng trực tiếp của các biểu diễn Γ_2 và Γ_3).

Vì $a_1 = 0$ nên Γ_1 không có mặt trong biểu diễn (KQ) Γ'.

a_i

Trên thực tế, dựa vào công thức (2) và tính nhẩm thử theo từng cột ta có thể đi đến kết quả một cách nhanh hơn. Chẳng hạn 7 = ? + ? ... ta dễ thấy 7 = 3.1 + 2.2.

1 = 3.1 + 2(-1) và -3 = 3(-1) + 2(0) nghĩa là $a_2 = 3$, $a_3 = 2$.

ác
")

§6. BẢNG ĐẶC BIỂU CỦA NHÓM ĐỐI XỨNG PHÂN TỬ

• Giữa các ma trận biểu diễn các phép đối xứng và các đặc biểu của chúng có quan hệ chặt chẽ với nhau và trong việc ứng dụng lí

thuyết nhóm nghiên cứu về phân tử người ta chỉ cần biết các đặc biểu của các biểu diễn BKQ nên các bảng được xét ở đây được gọi là các bảng đặc biểu của các nhóm đối xứng. Các bảng này được trình bày trong mục phụ lục. Để cụ thể hoá ý nghĩa của các dữ liệu ghi trong bảng, dưới đây ta xét các bảng đặc biểu của hai nhóm quen thuộc là nhóm C_{2v} và nhóm C_{3v}.

Bảng VI-1 Bảng đặc biểu của nhóm C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xy)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	–1	–1	R_z	xy
B_1	1	–1	1	–1	x, R_y	xz
B_2	1	–1	–1	1	y, R_x	yz
			I			II

Bảng VI-2 Bảng đặc biểu của nhóm C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	–1	R_z	
E	2	–1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz) ($x^2 - y^2$, xy)

Trong bảng, hàng đầu góc trái ghi kí hiệu của nhóm (kí hiệu Schoenflies) sau đó là các phép đối xứng, trong đó các phép đối xứng thuộc cùng một lớp (các phần tử tương đương) thì được ghi gộp lại (ví dụ C_3, C_3^2 thì ghi là $2C_3$).

Cột đầu ghi kí hiệu các biểu diễn BKQ của nhóm (kí hiệu Mulliken).

1. Các BdBKQ một chiều được kí hiệu là A hay B, hai chiều được kí hiệu là E, ba chiều được kí hiệu là T (hay F).

2. Đối với BdBKQ một chiều, nếu phép quay quanh trục đối xứng chính C_n có đặc biểu +1 (phép quay đối xứng) thì được kí hiệu là A, nếu phép quay đó có đặc biểu bằng -1 (phép quay phản xứng) thì được kí hiệu là B.

3. Các chỉ số 1 và 2 thường được viết dưới kí hiệu A và B được sử dụng để chỉ các biểu diễn là đối xứng ($\chi = 1$) hay phản xứng ($\chi = -1$) đối với phép quay quanh trục C_2 thẳng góc với trục đối xứng chính hay đối với mặt đối xứng σ_v nếu không có trục C_2.

4. Các dấu phảy ' và " (ví dụ A', A") được sử dụng để chỉ cho biết các biểu diễn là đối xứng ($\chi = 1$) hay phản xứng đối với phép phản chiếu σ_h.

5. Trong các nhóm có tâm đối xứng, các chỉ số g hay u (ví dụ A_g, A_u) được sử dụng để chỉ các biểu diễn tương ứng là đối xứng hay phản xứng đối với phép đảo chuyển qua tâm i (tiếng Đức: gerade là chẵn, ungerade là lẻ).

6. Tất cả các nhóm đối xứng đều có một BdBKQ một chiều mà tất cả các đặc biểu đều bằng +1, được gọi là *biểu diễn hoàn toàn đối xứng* hay *biểu diễn đơn vị*. Biểu diễn này được ghi ở hàng đầu trong các bảng đặc biểu.

• Khu vực I ghi đặc biểu của các biểu diễn BKQ ứng với các phép đối xứng khác nhau. Trong trường hợp chung, các đặc biểu là các số thực. Trong một số ít trường hợp, đặc biểu có thể là phức, vì trường hợp này rất ít gặp nên sẽ được giải thích trong phần phụ lục.

• Ngay từ đầu ta đã xét sự biến đổi các vectơ hay các tọa độ theo từng phép biến đổi đối xứng. Sự biến đổi đó được thể hiện

qua các biểu diễn của nhóm. Vì vậy trong các bảng đặc biểu vực II), cùng hàng với các biểu diễn người ta còn ghi các tọa c y, z các tích xy, xz, yz, các hàm z^2, $x^2 + y^2$, v. v. Người ta nói hàm này biến đổi theo các biểu diễn hay làm cơ sở cho các diễn tương ứng. Thí dụ, đối với nhóm C_{2v}, tọa độ x biến đổi biểu diễn B_1 nghĩa là không đổi ($\chi = 1$) đối với phép đồng nh và phép phản chiếu σ_v nhưng đổi dấu ($\chi = -1$) đối với phép q C_2 và phép phản chiếu σ_v'.

Có trường hợp, các tọa độ hay các hàm không biến đổi độc mà phụ thuộc vào nhau. Thí dụ, đối với nhóm C_{3v} ứng với p quay C_3 ta có:

$$x' = (\cos 2\pi/3)x - (\sin 2\pi/3)y$$

$$y' = (\sin 2\pi/3)x - (\cos 2\pi/3)y$$

nghĩa là tọa độ mới của x(x') phụ thuộc cả vào x và y, đối với độ mới của y cũng vậy, phụ thuộc cả vào 2 tọa độ y và x. Chú tạo thành một cặp, liên kết với nhau, biến đổi theo biểu diễn BK 2 chiều E. Trong trường hợp này các tọa độ được ghi trong d ngoặc: (x, y).

• Ở đây ta cần lưu ý rằng, đối với nguyên tử đặt tại gốc hệ t độ chung của phân tử thì các orbital nguyên tử p_x, p_y, p_z biến đ như các tọa độ tương ứng x, y, z các AO: d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, d_{xz}, d biến đổi như các hàm tương ứng: z^2, $x^2 - y^2$, xy, xz, yz. Cụ thể đối với các nhóm C_{2v}, khi gốc tọa độ đặt tại một nguyên tử thì cá AO p_z, d_{z^2} của nguyên tử đó, thuộc biểu diễn BKQ A_1:

AO: d_{xy} thuộc BdBKQ A_2

các AO: p_x, d_{xz} thuộc BdBKQ B_1, các AO: p_y, d_{yz} thuộc BdBKQ B

• Dưới đây ta xét sự biến đổi các orbital nguyên tử qua các phép đ xứng khi gốc hệ tọa độ được đặt trùng với tâm nguyên tử.

Ta đã biết, đối với bài toán nguyên tử hiđro phương trình Schroedinger có thể giải được một cách chính xác. Mỗi orbital thu được là tích của hai hàm, hàm bán kính và hàm góc: $\psi_{nlm} = R_n(r).Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Hàm bán kính $R_n(r)$ có đối xứng cầu, chỉ phụ thuộc vào biến số r mà không phụ thuộc vào các biến số θ và φ nên không phụ thuộc vào hướng không gian và do đó không thay đổi (bất biến) trong mọi phép đối xứng nên không cần xét.

Hàm góc $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ phụ thuộc vào θ, φ nghĩa là phụ thuộc vào hướng không gian nên biến đổi theo các phép đối xứng. Tuy nhiên ta cần lưu ý rằng hàm góc không phụ thuộc vào số lượng tử n nghĩa là không phụ thuộc vào lớp orbital. Cụ thể là: tất cả các orbital: 1s, 2s, 3s.... đều có hàm góc như nhau, tất cả các orbital $2p_x$, $3p_x$ đều có hàm góc như nhau.

Dưới đây là một số hàm góc thường gặp:

Bảng VI-3. Hàm góc của các orbital s, p, d (đã chuẩn hoá)

Loại orbital	Hàm góc $Y(\theta, \varphi)$	Hàm góc $Y\left(\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}\right)$
s	$1/2\sqrt{\pi}$	$1/2\sqrt{\pi}$
p_z	$(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})\cos\theta$	$(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})(z/r)$
p_x	$(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})\sin\theta\cos\varphi$	$(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})(x/r)$
p_y	$(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})\sin\theta\cos\varphi$	$(\sqrt{3}/2\sqrt{\pi})(y/r)$
d_{z^2}	$(\sqrt{5}/4\sqrt{\pi})(3\cos^2\theta - 1)$	$(\sqrt{5}/4\sqrt{\pi})[(3z^2 - r^2)/r^2]$
d_{xz}	$(\sqrt{15}/2\sqrt{\pi})(\sin\theta\cos\theta\cos)$	$(\sqrt{15}/2\sqrt{\pi})(xz/r^2)$
d_{yz}	$(\sqrt{15}/2\sqrt{\pi})(\sin\theta\cos\theta\sin\varphi)$	$(\sqrt{15}/2\sqrt{\pi})(yz/r^2)$
d_{xy}	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi})(\sin^2\theta\sin2\varphi)$	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi})(xy/r^2)$
$d_{x^2-y^2}$	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi})(\sin^2\theta\sin2\varphi)$	$(\sqrt{15}/4\sqrt{\pi})[(x^2 - y^2)/r^2]$

Các orbital s đều có hàm góc như nhau và bằng một hằng ($1/2\sqrt{\pi}$) nên không biến đổi đối với mọi phép đối xứng và do đều thuộc BdBKQ đơn vị (biểu diễn hoàn toàn đối xứng).

• Đối với orbital p_z chẳng hạn, vì $p_z = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\cos\theta = \left[\frac{\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}}{r}\right.$

nghĩa là bằng một hằng số nhân với z nên orbital này biến đ giống như z trong các phép đối xứng.

• Đối với các orbital d_{xy} chẳng hạn vì:

$\sin^2\theta\sin2\varphi = 2\sin^2\theta\sin\varphi\cos\varphi = 2(\sin\theta\cos\varphi)(\sin\theta\sin\varphi)$

$$= 2(x/r)(y/r) = (2/r^2)xy = \text{const}.xy$$

nên orbital này biến đổi như tích xy trong các phép đối xứng.

Tóm lại các orbital đều biến đổi giống như các chỉ số (ghi dư kí hiệu các orbital) trong các phép biến đổi đối xứng.

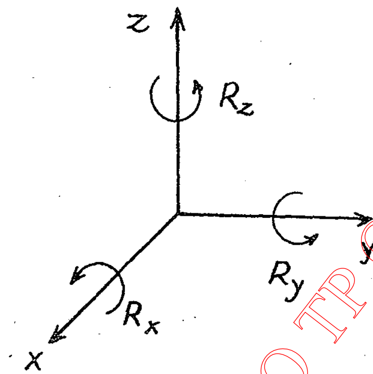
• Đối với nguyên tử nhiều điện tử, các AO (các hàm đơn điệ tử) cũng đều là tích của hàm bán kính và hàm góc. Do tương tá của các điện tử nên các hàm bán kính đều khác các hàm bán kín tương ứng của nguyên tử hiđro. Tuy nhiên, tất cả các hàm gó thuộc các AO của các nguyên tử nhiều điện tử đều đồng nhất vớ các hàm góc trong các orbital tương ứng của nguyên tử hiđro. V vậy, cũng giống như trường hợp nguyên tử hiđro, các orbital tron nguyên tử nhiều điện tử cũng biến thiên như các tọa độ hay cá hàm được sử dụng làm chỉ số ghi dưới kí hiệu các orbital.

Nếu xét phân tử NH_3 chẳng hạn, từ bảng đặc biểu của nhóm C ta sẽ hiểu rằng: các orbital của nguyên tử nitơ như:

s, p_z, d_{z^2} thuộc BdBKQ A_1

$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$, (d_{xz}, d_{yz}), (p_x, p_y) thuộc BdBKQ: E

• Trong bảng đặc biểu R_x, R_y, R_z là kí hiệu các phép quay chung quanh trục tọa độ tương ứng. Chiều quay, biểu diễn bằng các mũi tên cũng biến đổi theo các BdBKQ thuộc nhóm.



Hình VI– 3.

§7. TÍCH TRỰC TIẾP

1. Tích trực tiếp các biểu diễn BKQ thuộc cùng một nhóm

Nếu gọi ψ_i, ψ_j là những hàm cơ sở của hai biểu diễn BKQ tương ứng Γ_i, Γ_j thì tích trực tiếp của hai biểu diễn Γ_i và Γ_j là một biểu diễn (kí hiệu là $\Gamma_i\Gamma_j$ hay Γ_{ij}) mà các hàm cơ sở là tích của các hàm ψ_i, ψ_j.

Các đặc biểu của biểu diễn tích trực tiếp $\Gamma_i\Gamma_j$ bằng các tích của các đặc biểu tương ứng của Γ_i và Γ_j.

$$\chi_{ij}(R) = \chi_i(R)\chi_j(R)$$

Thí dụ, xét nhóm C_{2v}, ta tính đặc biểu của tích trực tiếp: B_1B_2:

đối với phép đồng nhất E ta có: $\chi.(E) = 1.1 = 1$

đối với phép quay C_2 ta có: $\chi(C_2) = (-1)(-1) = 1$

đối với phép phản chiếu σ_v ta có: $\chi(\sigma_v) = (1)(-1) = -1$

đối với phép phản chiếu σ_v' ta có: $\chi(\sigma_v') = (-1)(-1) = 1$

Ta dễ dàng thấy rằng đó là các đặc biểu của BdBKQ: A_2; x là hàm cơ sở của biểu diễn B_1, y là hàm cơ sở của B_2 thì xy là hàm cơ sở của A_2. Như vậy trong trường hợp này ta có: $B_1B_2 = A_2$

Nhìn vào bảng đặc biểu của nhóm C_{2v} ta dễ dàng thấy rằng: $A_1A_1 = A_1$, $A_2A_1 = A_2$, $B_1A_1 = B_1$, $B_2A_1 = B_2$

(Tích trực tiếp của một biểu diễn bất kì với biểu diễn đơn vị thì bằng chính biểu diễn đó).

Ngoài ra ta còn có: $A_2A_2 = A_1$, $B_1B_1 = A_1$, $B_2B_2 = A_1$, $B_1A_2 = B_2$, $B_2A_2 = B_1$

• Đối với nhóm giao hoán (nhóm C_{2v} vừa xét) vì mọi BdBKQ đều một chiều nên *tích trực tiếp của các BdBKQ của nhóm giao hoán bao giờ cũng là biểu diễn BKQ.*

- *Tích trực tiếp của một BdBKQ với BdBKQ đơn vị* luôn luôn bằng chính BdBKQ đó nên luôn luôn là một BdBKQ.

- *Trong trường hợp chung, tích trực tiếp của hai BdBKQ là một BdKQ.*

Ví dụ, xét nhóm C_{3v} nếu xét tích trực tiếp EE ta có:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
EE	4	1	0

Ta thấy đó là một BdKQ và là tổng trực tiếp của các BdBKQ: A_1, A_2 và E:

$$EE = A_1 + A_2 + E$$

Ta cần lưu ý đến định lí quan trọng sau đây (ứng dụng trong một số chương tiếp theo).

- *Tích trực tiếp của 2 BdBKQ khác nhau của cùng một nhóm không bao giờ chứa BdBKQ đơn vị* (biểu diễn hoàn toàn đối xứng).

– *Tích trực tiếp của một BdBKQ với chính nó ($\Gamma_i\Gamma_i$) bao giờ cũng chứa BdBKQ đơn vị và chỉ chứa 1 lần*. Trong ví dụ trên ta đã thấy tích trực tiếp EE có chứa BdBKQ: A_1 và chỉ chứa một lần.

2. Tích trực tiếp của hai nhóm khác nhau

• Ở III, §7 ta đã định nghĩa về tích trực tiếp của hai nhóm. Một số nhóm đối xứng là tích trực tiếp của một nhóm G_j (ví dụ các nhóm C_n, D_n, O, $C_{\infty v}$) với nhóm $C_{1h}(C_s)$ hay với nhóm C_i.

Các phép đối xứng của nhóm mới bằng tích các phép đối xứng của nhóm G_j và nhóm C_s hay nhóm C_i.

Một cách cụ thể ta xét nhóm D_{3h}, tích trực tiếp của nhóm D_3 và nhóm C_{1h} (C_s)

Bảng VI–4. Bảng đặc biểu của nhóm D_3

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	–1	z, R_z	
E	2	–1	0	(x, y), (R_x, R_y)	(xz, yz) ($x^2 - y^2$, xy)

Bảng VI–5. Bảng đặc biểu của nhóm C_{1h}

C_{1h}	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	xy, x^2, y^2, z^2
A''	1	–1	z, R_x, R_y	xz, yz

Bảng VI–6. Bảng đặc biểu của nhóm D_{3h}

$D_{3h} = D_3 \times C_{1h}$	E	σ_h	$2C_3$	$2S_3$	$3C_2$	$3\sigma_v$		
$(A_1A' =)\ A_1'$	1	1	1	1	1	1		z^2, x^2+y^2
$(A_2A' =)\ A_2'$	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
$(A_1A'' =)\ A_1''$	1	−1	1	−1	1	−1		
$(A_2A'' =)\ A_2''$	1	−1	1	−1	−1	1	z	
$(EA' =)\ E'$	2	2	−1	−1	0	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
$(EA'' =)\ E''$	2	−2	−1	1	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

(Ta cần lưu ý là: $C_3\sigma_h = S_3$, $C_2\sigma_h = \sigma_v$)

BÀI TẬP

VI. 1. Xét bảng đặc biểu của nhóm C_{2v} (bảng VI-1).

a) Cho một biểu diễn khả quy sau đây:

$$\Gamma = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Bằng phép biến đổi đồng dạng hãy chéo hoá hai ma trận cuối và hãy phân tích biểu diễn Γ thành tổng trực tiếp của các BdBKQ của nhóm.

b) Hãy phân tích tích trực tiếp $B_1 \times B_2$ thành các BdBKQ.

2. Xét nhóm C_{3v}. Hãy cho biết tích trực tiếp E x E chứa các BdBKQ nào?

3. Hãy phân tích các biểu diễn sau đây thành tổng trực tiếp các BdBKQ (rút gọn biểu diễn)

a) Γ_1: 4 0 −2 −1

Γ_2: 3 −1 1 1 đối với nhóm C_{2v} (bảng VI-1)

b) Γ: 4 1 −2 đối với nhóm C_{3v} (bảng VI-2)

c) Γ: 3 0 1 3 0 1 đối với nhóm D_{3h} (bảng VI-6)

4. Biết rằng nhóm O_h là tích trực tiếp của nhóm O và nhóm C_i, nhóm O có các phần tử sau đây:

E $8C_3$ $6C_2$ $6C_4$ $3C_2$ $(= C_4^2)$

Hãy cho biết các phần tử của nhóm O_h.

5. Biết rằng nhóm D_{2h} là tích trực tiếp của nhóm D_2 và nhóm C_i, nhóm D_2 có các phần tử sau đây:

E $C_2(z)$ $C_2(y)$ $C_2(x)$

Hãy cho biết các phần tử của nhóm D_{2h}.

VII. LÝ THUYẾT NHÓM VÀ NGHIỆM CỦA PHƯƠNG TRÌNH SCHROEDINGER

• Cũng như các lĩnh vực khoa học lí thuyết khác, cơ học lượng tử được xây dựng trên cơ sở của một hệ tiên đề cơ bản và từ tiên đề này, mọi thông tin về hệ vi mô cần xét được suy ra bằng con đường suy diễn toán học.

• Phương trình cơ sở của CHLT là phương trình Schroedinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad (1)$$

(Phương trình Schroedinger cho những trạng thái dừng)

Trong đó $\hat{H}$ là toán tử Hamilton, đối với hệ một hạt

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + U$$

Trong hệ tọa độ vuông góc, toán tử Laplace có dạng

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

U là thế năng tương tác của hệ, đối với bài toán hiđro chẳng hạn, $U = -\frac{e^2}{r}$ (hệ CGS)

Phương trình Schroedinger trên còn được gọi là phương trình trị riêng của toán tử Hamilton, toán tử ứng với năng lượng toàn phần E của hệ.

Giải phương trình trị riêng trên ta thu được các nghiệm riêng ψ_i và các trị riêng E_i (i = 1, 2, ..., n).

Đối với hoá học, bài toán cần xét nhất là bài toán về hệ điện tử trong nguyên tử hay trong phân tử. Các nghiệm riêng hay các hàm riêng ψ_i mô tả các trạng thái khác nhau của hệ điện tử và các trị riêng tương ứng E_i là năng lượng toàn phần của hệ điện tử ứng với các trạng thái đó.

Trong trường hợp, ứng với mỗi trị riêng E_i có một hàm riêng ψ_i tương ứng, ta nói E_i là trị riêng không suy biến.

Trong trường hợp, ứng với một trị riêng E_i có f hàm riêng ψ_{i1}, ψ_{i2}, ..., ψ_{if}, ta nói trị riêng E_i suy biến f lần.

• Ta đã biết, các phép đối xứng làm hoán vị (đổi chỗ lẫn nhau) các phần tử giống nhau trong hệ, ví dụ trong trường hợp phân tử H_2O, phép đối xứng σ_v làm đổi chỗ các nguyên tử hiđro cho nhau. Vì phép đối xứng chỉ làm hoán vị các phần tử giống nhau trong hệ nên không làm biến đổi tính chất vật lí của hệ và do đó cũng không làm biến đổi toán tử Hamilton $\hat{H}$. Điều đó cho phép ta viết $R\hat{H} = \hat{H}R$. Vì năng lượng E là một hằng số nên tất nhiên ta cũng có RE = ER. Từ đó, nếu tác dụng một phép đối xứng R bất kì lên hai vế của phương trình Schroedinger ta có:

$$R\hat{H}\psi_i = RE_i\psi_i \text{ hay } \hat{H}(R\psi_i) = E_i(R\psi_i)$$

Điều đó có nghĩa là hàm $R\psi_i$ cũng là nghiệm của phương trình Schroedinger ứng với cùng một trị riêng E_i.

Trong trường hợp E_i không suy biến thì ứng với trị riêng E_i chỉ có một nghiệm riêng duy nhất: do đó ψ_i và $R\psi_i$ chỉ có thể sai khác nhau một hằng số: $R\psi_i = c\psi_i$.

Mặt khác, mọi hàm riêng đều phải thoả mãn điều kiện chuẩn hoá: $\int (c\psi_i)^2 dv = c^2 \int \psi_i^2 dv = 1$

Vì ψ_i đã là hàm chuẩn hoá ($\int \psi_i^2 dv = 1$) nên ta có:

$c^2 = 1$ hay $c \pm 1$. Điều đó có nghĩa là dưới tác dụng của một phép đối xứng R, hàm riêng ψ_i chỉ có thể là đối xứng (không đổi dấu, c = 1) hoặc phản xứng (đổi dấu, c = -1). Như vậy *hàm riêng ψ_i làm cơ sở cho một biểu diễn BKQ một chiều nào đó của nhóm đối xứng.*

• *Trong trường hợp E_i là trị suy biến* nghĩa là ứng với một trị riêng E_i có f hàm riêng tương ứng (ψ_{i1}, ψ_{i2}, ψ_{i3},..., ψ_{if}) thì mọi tổ hợp tuyến tính của f hàm riêng đó cũng là nghiệm riêng của toán tử $\hat{H}$ ứng với trị riêng E_i. Do đó, dưới tác dụng của phép đối xứng R, các hàm này ψ_{ik} (k = 1, 2, ..., f) có thể hoặc là biến đổi từ hàm này sang hàm khác hay là biến thành những tổ hợp tuyến tính của chúng. Điều đó có nghĩa là bộ f hàm riêng này làm cơ sở cho một BdBKQ f chiều nào đó của nhóm đối xứng phân tử.

• Như vậy:

Những hàm riêng ứng với cùng một mức năng lượng điện tử của phân tử cũng làm cơ sở cho một BdBKQ nào đó của nhóm đối xứng phân tử.

Tổng hợp lại ta có thể nêu ra một số kết luận cụ thể sau đây:

1. Tất cả các hàm sóng mô tả các trạng thái của hệ điện tử trong phân tử (các hàm riêng khả dĩ) đều làm cơ sở cho một trong các BdBKQ của nhóm đối xứng phân tử nghĩa là phải biến đổi theo một trong các BdBKQ đó.

2. Tất cả những hàm riêng ứng với các mức năng lượng không suy biến sẽ biến đổi theo một trong các BdBKQ một chiều của nhóm đối xứng phân tử.

3. Tất cả những hàm riêng ứng với các mức năng lượng suy

biến sẽ biến đổi theo một trong các BdBKQ nhiều chiều của nhóm đối xứng phân tử, số chiều của BdBKQ bằng số lần suy biến.

Ta thấy, từ bảng đặc biểu của nhóm đối xứng ta có thể phân loại được các mức năng lượng trong phân tử tương ứng nghĩa là biết được những bậc suy biến có thể có, ta có thể phân loại được các hàm riêng khả dĩ (các trạng thái điện tử trong phân tử), đặc biệt là biết được các dạng hàm riêng đó (vì các hàm riêng chỉ có thể biến đổi theo các BdBKQ của nhóm).

• Để cụ thể ta xét các phân tử thuộc nhóm C_{3v} như NH_3, PH_3... Nhìn vào bảng đặc biểu ta thấy nhóm có 3 BdBKQ: A_1, A_2, E. Điều đó có nghĩa là phân tử chỉ có 3 loại mức năng lượng. Các loại mức năng lượng A_1 và A_2 không suy biến còn loại mức năng lượng E suy biến 2 lần. Ngoài 3 loại mức năng lượng đó, phân tử không còn loại mức năng lượng nào khác.

Các hàm sóng mô tả các trạng thái điện tử (chưa xét đến spin) trong phân tử cũng có 3 loại thuộc các BdBKQ: A_1, A_2 và E.

Các hàm phân tử thuộc BdBKQ A_1 thường được kí hiệu là $\psi(A_1)$, không suy biến và biến đổi theo BdBKQ A_1 nghĩa là không biến đổi theo mọi phép đối xứng. Nói chung, một trong các hàm này mô tả trạng thái cơ bản của phân tử nghĩa là trạng thái có năng lượng thấp nhất.

Các hàm phân tử thuộc BdBKQ A_2 thường kí hiệu là $\psi(A_2)$ cũng không suy biến và biến đổi theo BdBKQ A_2 nghĩa là không biến đổi đối với các phép đối xứng E và C_3 nhưng đổi dấu trong các phép phản chiếu σ_v.

Các hàm phân tử thuộc BdBKQ E, thường kí hiệu là $\psi(E)$, $\psi'(E)$, suy biến hai lần.

Ngoài các loại hàm đó, phân tử không có hàm riêng nào khác chẳng hạn không có hàm đổi dấu trong phép đối xứng C_3.

BÀI TẬP

VII. 1. Hãy cho biết các loại mức năng lượng có trong các phân tử H_2O, H_2S.

2. Hãy cho biết các loại hàm sóng mô tả các trạng thái điện tử trong phân tử CH_4, SF_6.

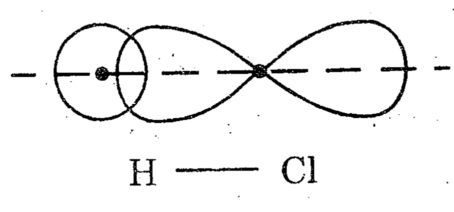
VIII. LÍ THUYẾT NHÓM VÀ CÁC ORBITAL LAI HÓA

I. LAI HOÁ CÁC ORBITAL NGUYÊN TỬ

Khái niệm lai hoá đã được xét đến trong các giáo trình cơ sở. Dưới đây là phần tóm tắt một số ý chính. Tính định hướng liên kết thường được gọi là *tính định hướng hoá trị* đã được nói đến từ lâu. Năm 1874, nhà bác học Hà Lan Van't Hoff (Van Hôp) và nhà bác học Pháp Le Bel (Lơ Ben) đã nêu lên giả thuyết cho rằng hoá trị của nguyên tử C trong phân tử CH_4 được phân bố một cách xác định trong không gian hướng về 4 đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là nguyên tử cacbon. Phát minh đó được phát triển dẫn đến sự xuất hiện khái niệm cấu trúc không gian của phân tử và sự hình thành ngành *hoá học lập thể* mà người sáng lập chính là Van't Hoff và Le Bel.

• Tuy nhiên, cũng như các vấn đề cơ sở khác của hoá học như bản chất lực liên kết và tính bão hoà hoá trị, tính định hướng hoá trị cũng không giải thích được trên cơ sở lí thuyết kinh điển kể cả thuyết điện tử về hoá trị được phát triển sau khi có thuyết Bohr về nguyên tử.

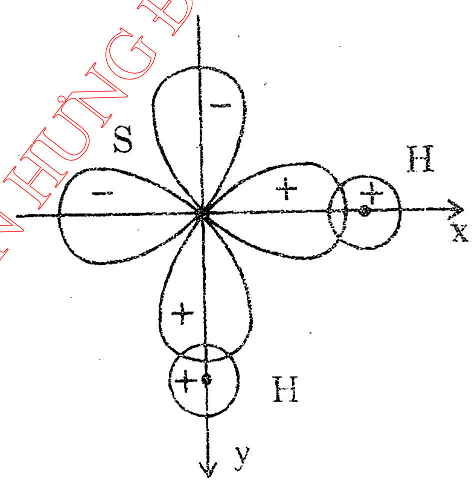
Ngay sau khi có CHLT, Heitler và London, năm 1927 đã vận dụng CHLT vào bài toán phân tử H_2 đặt nền móng cho thuyết liên kết hoá trị (thuyết VB) về liên kết. Một cách định tính thuyết VB giải thích sự hình thành liên kết cộng hoá trị bằng sự xen phủ các orbital hoá trị của 2 nguyên tử liên kết.



Hình VIII-1

Ví dụ, liên kết H-Cl được hình thành từ sự xen phủ orbital 1s (có điện tử độc thân) của H với một orbital p (cũng có một điện tử độc thân) của nguyên tử Cl. Sự xen phủ các orbital tuân theo một nguyên lí được gọi là các *nguyên lí xen phủ cực đại*. Theo nguyên lí này liên kết sẽ được thực hiện theo phương hướng nào để có mức độ xen phủ là lớn nhất (bảo đảm độ bền của liên kết và đồng thời xác định hướng liên kết). Như vậy, theo nguyên lí này hạt nhân của nguyên tử H phải nằm trên trục của orbital p thuộc nguyên tử Cl.

• Trên cơ sở đó người ta dễ dàng giải thích tính định hướng hoá trị (góc liên kết xác định) của nhiều phân tử. Để làm ví dụ ta xét phân tử H_2S (H. VIII-2). Ta đã biết trục của các orbital p trong cùng một nguyên tử (nguyên tử S) đều vuông góc với nhau. Ta cũng đã biết với 6 điện tử hoá trị, hai orbital p trong nguyên tử S, mỗi orbital chỉ có 1 điện tử độc thân, có khả năng tham gia liên kết. Ta gọi hai orbital đó là p_x và p_y. Mỗi orbital này xen phủ với một orbital 1s của nguyên tử H tạo nên một liên kết S-H. Mặt khác, theo nguyên lí xen phủ cực đại, hai hạt nhân của hai nguyên tử H phải nằm trên trục của các orbital p_x và p_y. Do đó, nếu không có ảnh hưởng của các yếu tố phụ khác thì góc liên kết $\widehat{HSH}$ phải bằng 90°. Sở dĩ, phương của hai liên kết này không hoàn toàn vuông góc với nhau mà tạo với nhau một góc bằng 92° là vì có những tương tác phụ khác như lực đẩy giữa hai cặp điện tử, lực đẩy tĩnh điện giữa hai nguyên tử H, xuất hiện do sự phân cực của các liên kết S–H.



Hình VIII-2. *Phân tử H_2S*

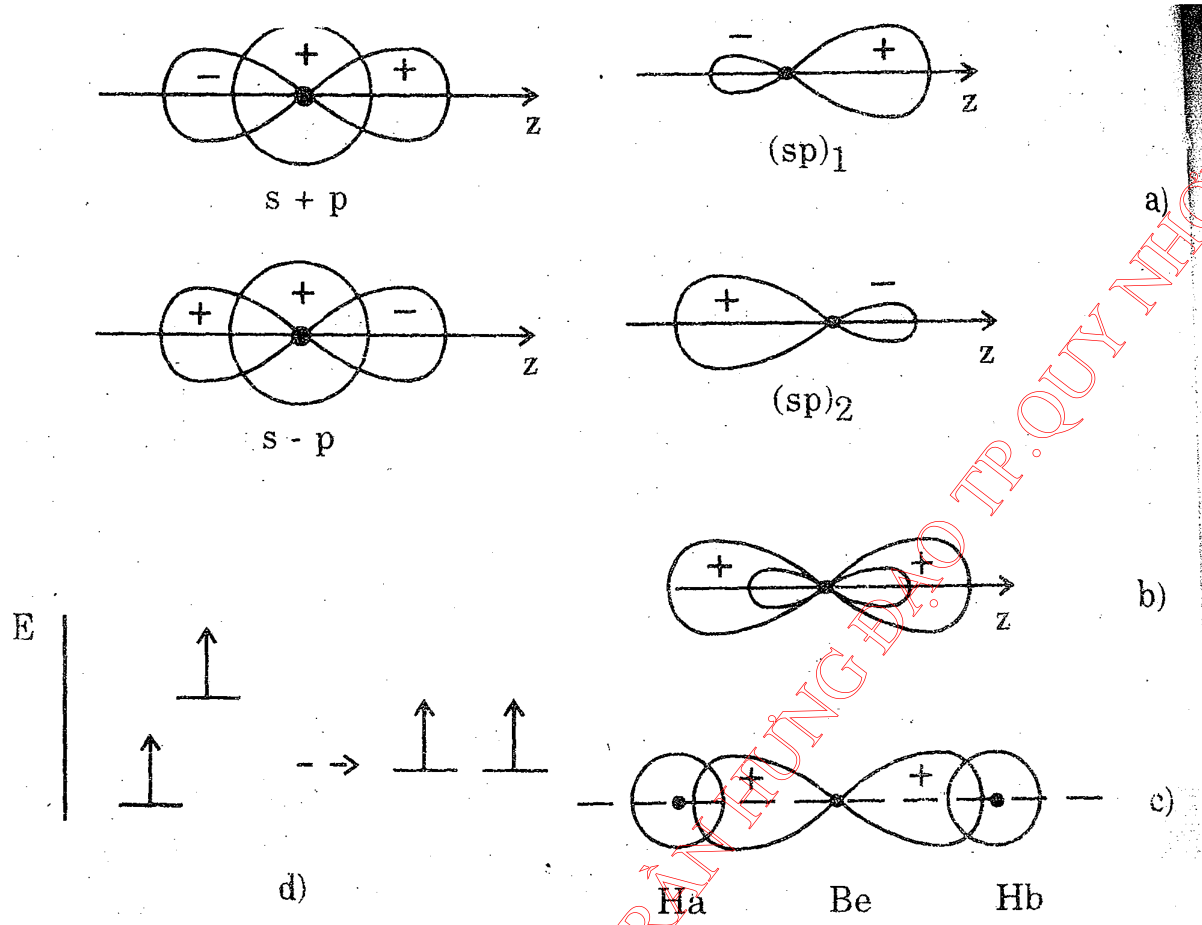
Tuy nhiên, trong trường hợp chung, cách giải thích đơn giản như đã nói ở trên về tính định hướng hoá trị gặp nhiều khó khăn. Cụ thể, ta xét phân tử BeH_2 với 2 liên kết Be-H: H_a - B_e - H_b. Ở trạng thái hoá trị Be có cấu hình $2s^1$ $2p^1$. Vì hai orbital tham gia liên kết: 2s và 2p khác nhau nên người ta có thể nghĩ rằng hai liên kết Be–H_a và Be–H_b phải khác nhau. Tuy nhiên trên thực tế, hai liên kết này hoàn toàn đồng nhất và hướng về hai phía khác nhau của một đường thẳng. Để xây dựng một thuyết hoá trị định hướng tổng quát, năm 1931 Pauling đã đưa ra luận điểm về *sự lai hoá các orbital*. Xét nguyên tử Be chẳng hạn, các hàm 2s, 2p đều là các nghiệm của phương trình Schroedinger. Vì phương trình Schroedinger là phương trình vi phân tuyến tính và thuần nên nếu xét về mặt toán học thì tổ hợp tuyến tính của các hàm trên: $\psi_1 = c_1(s + p)$; $\psi_2 = c_2(s - p)$ cũng là nghiệm của phương trình hay nói một cách khác, các tổ hợp này cũng là những orbital của nguyên tử beri và được gọi là các *orbital lai hoá*. Ở đây, sự lai hoá xuất hiện do sự tổ hợp một orbital s và một orbital p nên được gọi là *lai hoá sp*.

Sự hình thành các orbital lai hoá được diễn tả như hình VIII-3. Trục của hai orbital lai hoá sp cùng nằm trên một đường thẳng. Do đó, lai hoá sp còn được gọi là *lai hoá thẳng*.

Sự xen phủ hai orbital lai hoá với hai orbital 1s của hai nguyên tử H tạo nên hai liên kết Be-H đồng nhất.

Trong khi hai orbital 2s và 2p của nguyên tử Be có năng lượng khác nhau thì hai orbital lai hoá $(sp)_1$, $(sp)_2$ có cùng mức năng lượng.

Vì orbital lai hoá tập trung mạnh về một phía nên liên kết tạo bởi orbital lai hoá bền vững hơn liên kết tạo bởi các orbital không lai hoá.



Hình VIII-3.

a) Sự hình thành các orbital lai hoá sp.

b) Hai orbital lai hoá trong nguyên tử Be.

c) Hai liên kết trong phân tử BeH_2.

d) Năng lượng của điện tử ở trạng thái s, p không lai hoá và ở trạng thái lai hoá.

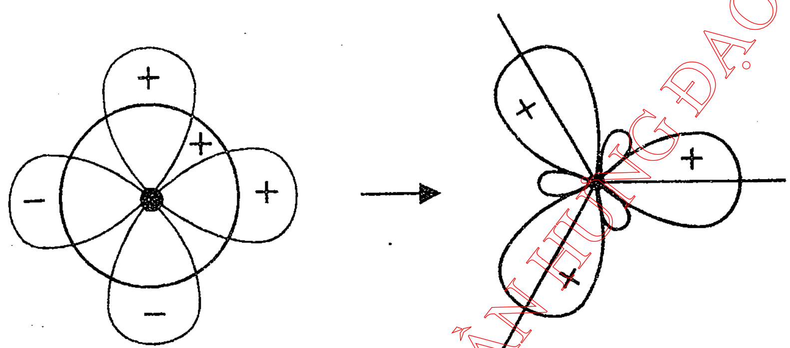
• *Tóm lại: Các orbital lai hoá là những tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử. Các orbital tham gia lai hoá phải có năng lượng không khác nhau nhiều. Số các orbital lai hoá bằng số các orbital tham gia lai hoá.*

• Các orbital lai hoá mô tả một trạng thái đặc biệt của nguyên tử khi hình thành liên kết. Các liên kết tạo bởi các orbital lai hoá bền vững hơn là các liên kết tạo bởi các orbital không lai hoá.

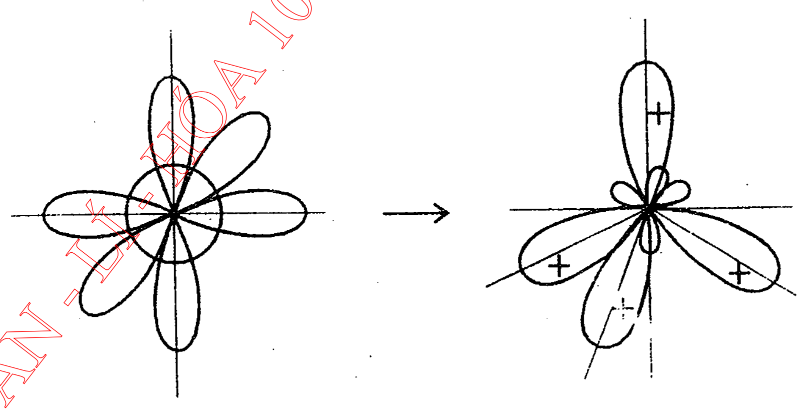
Trường hợp lai hoá thẳng được nêu ở trên chỉ là một ví dụ.

Ngoài ra, còn nhiều dạng lai hoá khác, trong đó dạng lai hoá thường gặp nhất là dạng lai hoá tam giác và dạng lai hoá tứ diện.

• Trong phân tử BF_3 chẳng hạn, sự lai hoá giữa 1 orbital 2s và 2 orbital 2p của nguyên tử B tạo nên 3 orbital lai hoá (sp^2) hướng về 3 đỉnh của một tam giác đều. Các góc liên kết trong phân tử BF_3 đều bằng 120°. Dạng lai hoá này được gọi là *lai hoá tam giác*.



Hình VIII-4. *Lai hoá tam giác trong phân tử BF_3.*



Hình VIII-5. *Lai hoá sp^3*

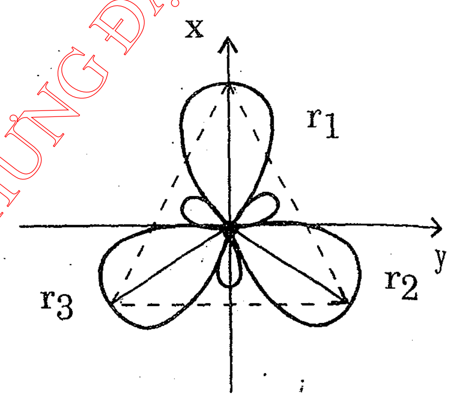
• Trong phân tử CH_4, sự lai hoá giữa 1 orbital 2s và 3 orbital 2p của nguyên tử C tạo nên 4 orbital lai hoá (sp^3) hướng về 4 đỉnh của một tứ diện đều. Lai hoá này được gọi là lai hoá tứ diện. Mỗi orbital lai hoá xen phủ với một orbital 1s của nguyên tử H tạo nên

4 liên kết C-H đồng nhất, tạo với nhau một góc liên kết $\widehat{HCH}$ bằng 109°28' (góc tứ diện)

§2. LÍ THUYẾT NHÓM VÀ VIỆC XÁC ĐỊNH CÁC ORBITAL THAM GIA LAI HOÁ

1. Cơ sở lí thuyết, phương pháp

Trong phần trên ta đã xét một cách định tính một số dạng lai hoá. Ở đây, trên cơ sở của lí thuyết nhóm ta xét phương pháp chung xác định các orbital nguyên tử - có khả năng tham gia vào một dạng lai hoá xác định. Để cụ thể ta xét trường hợp lai hoá tam giác AB_3. Ba orbital này hướng về 3 đỉnh của một tam giác đều mà tâm là nguyên tử A. Tập hợp 3 orbital lai hoá này tạo thành



Hình VIII-6. *Phép biến đổi các orbital lai hóa sp^3*

một cơ sở cho một biểu diễn của nhóm đối xứng D_{3h}. Mỗi orbital có thể được biểu diễn bằng một vectơ. Ta cần xác định đặc biểu cho biểu diễn Γ mà cơ sở là tập hợp 3 vectơ đó:

Nhóm D_{3h} có các phép đối xứng: E, $2C_3$, $3C_2$, σ_h, $2S_3$, $3\sigma_v$.

Phép biến đổi đồng nhất E không làm biến đổi cả 3 vectơ r_1, r_2, r_3

$$E\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix} \text{ hay } \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix}$$

Đặc biểu của ma trận biểu diễn của phép đồng nhất E như vậy bằng: $\chi(E) = 1 + 1 + 1 = 3$

Phép đối xứng C_3 làm hoán vị cả 3 vectơ:

$r_1 \to r_2$; $r_2 \to r_3$; $r_3 \to r_1$. Từ đó ta có:

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_2 \\ r_3 \\ r_1 \end{bmatrix} \text{ hay } \chi(C_3) = 0$$

Một cách tương tự, đối với phép quay C_2 chung quanh trục x thì vectơ r_1 không thay đổi còn hai vectơ r_2 và r_3 thì hoán vị cho nhau. Từ đó ta có ma trận:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \text{ với } \chi(C_2) = 1$$

Ứng với các phép đối xứng còn lại ta lần lượt có các ma trận tương ứng sau đây:

$$\underset{\sigma_h}{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}} \underset{S_3}{\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}} \underset{\sigma_v}{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}}$$

Ứng với đặc biểu $\chi(\sigma_h) = 3$; $\chi(S_3) = 0$; $\chi(\sigma_v) = 1$

Từ việc xác định các ma trận biểu diễn ta thấy rằng:

Đối với một phép đối xứng nào đó, nếu có một vectơ không đổi thì trong ma trận biểu diễn sẽ có một phần tử chéo bằng 1, ngược lại nếu có sự chuyển vị từ vectơ này sang một vectơ khác thì hai phần tử chéo tương ứng đều bằng 0. Từ đó ta có quy tắc: *Đặc biểu*

của một phép đối xứng bằng số vectơ không đổi trong phép đối xứng đó.

Quy tắc này giúp ta xác định các đặc biểu của biểu diễn Γ một cách nhanh chóng, không cần phải xét các ma trận biểu diễn. Dưới đây là bảng đặc biểu của nhóm D_{3h} và hệ đặc biểu của biểu diễn mới Γ (dòng cuối cùng) mà cơ sở là tập hợp các orbital lai hoá tam giác.

Bảng VIII-1. Bảng đặc biểu của nhóm D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	s	$z^2, x^2 + y^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Γ	3	0	1	3	0	1		

Biểu diễn Γ thu được là một biểu diễn khả quy. Nhìn vào bảng đặc biểu trên ta dễ dàng thấy rằng: $\Gamma = A'_1 + E'$. Điều này có nghĩa là các orbital lai hoá tam giác chỉ có thể thành lập từ những orbital hoá trị của nguyên tử trung tâm thuộc các BdBKQ A_1' và E' của nhóm D_{3h}. Ta cần nhớ rằng, thuộc biểu diễn BKQ đơn vị luôn luôn có orbital s của nguyên tử trung tâm. Thuộc BdBKQ A'_1 ta có các orbital: s, d_{z^2} thuộc BdBKQ E' ta có các bộ orbital sau: (p_x, p_y); $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$. Tóm lại, các orbital lai hoá tam giác có thể thành lập từ sự tổ hợp các bộ orbital sau đây:

1) $sp^2(s, p_x, p_y)$; 2) $sd^2(s, d_{x^2-y^2}, d_{xy})$; 3) $dp^2(d_{z^2}, p_x, p_y)$; 4) d^3 $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy})$

• Vì các AO tham gia lai hoá phải có năng lượng gần nhau nên sự xuất hiện dạng lai hoá này hay dạng lai hoá khác (sp^2, sd^2, dp^2 hay d^3) là do tương quan năng lượng giữa các AO quyết định. Đối với nguyên tố cacbon hoặc các nguyên tố thuộc chu kì 2, các mức năng lượng 2s và 2p thường không khác nhau nhiều nên đối với các nguyên tố này, lai hoá tam giác thường là lai hoá sp^2. Đối với các nguyên tố chuyển tiếp lai hoá tam giác thường gặp là các dạng sd^2, dp^2, d^3 (có khi là hỗn hợp của các dạng này).

2. Ứng dụng

2.1. Lai hoá tứ diện

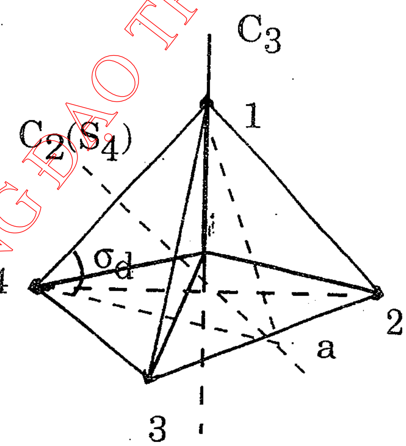
Bảng VIII-2. Bảng đặc biểu của nhóm T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	s
A_2	1	1	1	−1	−1	
E	2	−1	2	0	0	(z^2, x^2-y^2)
T_1	3	0	−1	1	−1	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)
Γ	4	1	0	0	2	

Theo quy tắc được nói ở trên, biểu diễn Γ mà cơ sở là tập hợp 4 orbital lai hoá ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4 hướng về 4 đỉnh của một tứ diện đều sẽ có đặc biểu $\chi(R)$ bằng số orbital ϕ không đổi trong các phép đối xứng R của nhóm T_d. Nhìn vào hình VIII-7 ta thấy phép đồng nhất E không làm chuyển vị cả 4 orbital, vì vậy $\chi(E) = 4$. Mỗi trục C_3

đi qua một đỉnh của tứ diện và tâm O. Vì vậy, trong phép quay C_3 có một orbital ϕ không đổi và do đó $\chi(C_3) = 1$. Một cách tương tự ta có: $\chi(C_2) = 0$, $\chi(S_4) = 0$. Mỗi mặt phẳng σ_d chứa một cạnh của tứ diện và tâm O nên có hai orbital ϕ không đổi, do đó $\chi(\sigma_d) = 2$. Các đặc biểu này thuộc biểu diễn Γ, ghi ở hàng cuối bảng trên.

Từ bảng này ta dễ dàng thấy rằng: $\Gamma = A_1 + T_2$. Thuộc biểu diễn đơn vị A_1 luôn luôn có orbital s, thuộc biểu diễn T_2 có hai bộ hàm (p_x, p_y, p_z) và (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) nên các orbital có thể tham gia tạo thành các orbital lai hoá tứ diện chỉ có thể là các orbital s, p_x, p_y, p_z thuộc dạng sp^3 hay các orbital s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} thuộc dạng sd^3. Do tương quan năng lượng giữa các orbital nên đối với các nguyên tử thuộc chu kì hai, dạng lai hoá tứ diện là dạng sp^3, đối với các nguyên tố chuyển tiếp dạng lai hoá tứ diện là dạng sd^3 (có thể là hỗn hợp của cả 2 dạng).



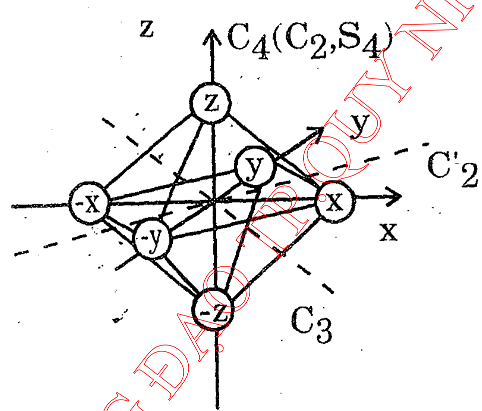
Hình VIII-7.

2.2. Lai hoá thẳng (nhóm $D_{\infty h}$)

Xét phân tử BeH_2, một ví dụ về lai hoá thẳng đã được nói ở trên, t dễ dàng thấy rằng cả hai orbital đều không đổi trong các phép biến đổ đồng nhất, trong các phép quay chung quanh trục phân tử cũng nh trong phép phản chiếu σ_v và đều biến đổi trong các phép đối xứng khác Từ đó, biểu diễn Γ là tổng trực tiếp của biểu diễn A_{1g} với các hàm cơ s là s, z^2 và biểu diễn A_{1u} với hàm cơ sở là z. Vì vậy hai orbital la hoá có thể được hình thành là sự tổ hợp

orbital s với orbital p_z (lai hoá sp) hoặc từ sự tổ hợp orbital d_{z^2} và p_z (lai hoá pd).

2.3. Lai hoá bát diện (nhóm O_h)



Hình VIII-8.

Sáu orbital lai hoá hướng về 6 đỉnh của một bát diện đều.

- Phép biến đổi E để yên cả 6 orbital $\chi(E) = 6$

- Các phép đối xứng C_3, C_2, i, S_4, S_6 làm đổi chỗ cả 6 orbital $\chi(C_3) = \chi(C_2) = \chi(i) = \chi(S_4) = \chi(S_6) = 0$.

Các phép đối xứng C_4, C_2, σ_d để yên hai orbital $\chi(C_4) = \chi(C_2) = \chi(\sigma_d) = 2$. Phép đối xứng σ để yên 4 orbital $\chi(\sigma_h) = 4$. Từ bảng đặc biểu của nhóm O_h ta thấy biểu diễn Γ là tổng trực tiếp của biểu diễn A_{1g} với orbital cơ sở là s, của biểu diễn E_g với các orbital cơ sở là: $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ và của biểu diễn T_{1u} mà các orbital cơ sở là (p_x, p_y, p_z). Vì vậy các orbital lai hoá chỉ có thể được thành lập từ sự tổ hợp của 6 AO nói trên ứng với hai dạng lai hoá là:

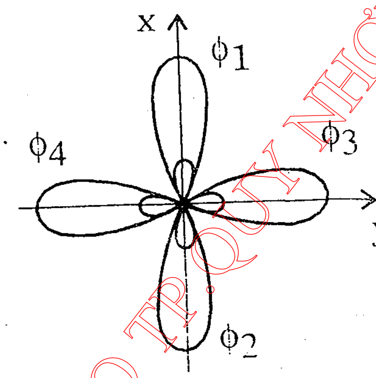
d^2sp^3 (ví dụ: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ và

sp^3d^2 (ví dụ: SF_6, $[FeF_6]^{3-}$)

2.4. Lai hoá vuông phẳng (nhóm D_{4h})

Bốn orbital lai hoá ($\phi_1 \ldots \phi_4$) xuất phát từ nguyên tử trung tâm hướng về 4 đỉnh của một hình vuông phẳng. Đối với phép đồng nhất E cũng như phép phản chiếu σ_v, cả 4 orbital ϕ_i đều không đổi: $\chi(E) = \chi(\sigma_h) = 4$. Đối với phép quay C_2' (quanh trục x hoặc trục y) cũng như đối với phép phản chiếu σ_v (mặt phẳng xz và yz) hai orbital ϕ_1 và ϕ_2 hay ϕ_3 và ϕ_4 không đổi, do đó: $\chi(C_2') = \chi(\sigma_v) = 2$. Còn đối với tất cả các phép phản chiếu khác cả 4 orbital đều hoán vị cho nhau ($\chi = 0$).

Từ bảng đặc biểu của nhóm D_{4h}(PL) ta dễ dàng thấy rằng biểu diễn Γ mà các hàm cơ sở là 4 orbital lai hoá nói trên sẽ bằng tổng trực tiếp của biểu diễn A_{1g} với các hàm cơ sở là s, d_{z^2}, biểu diễn B_{1g} với hàm cơ sở là $d_{x^2-y^2}$ và của biểu diễn E_u với các hàm cơ sở là bộ hàm (p_x, p_y).



Hình VIII-9.

Lai hóa vuông phẳng

$$\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

$$s,\ d_{z^2},\ d_{x^2-y^2},\ (p_x, p_y)$$

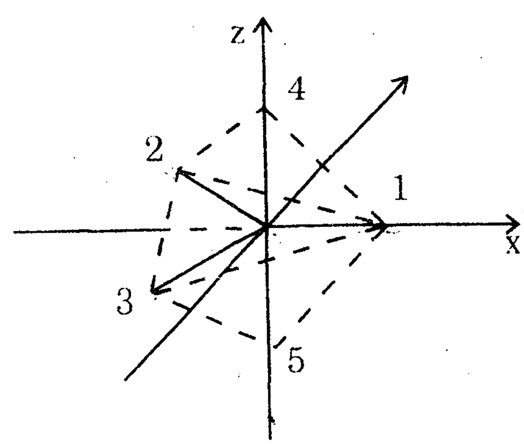
Từ đó lai hoá vuông phẳng có hai dạng:

1) dsp^2 (s, $d_{x^2-y^2}$, p_x, p_y) ví dụ $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$

2) d^2p^2 (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, p_x, p_y)

2.5. Lai hoá lưỡng tháp tam giác (nhóm D_{3h})

Các phân tử dạng AB_5 như PF_5, PCl_5 có 5 orbital lai hoá (ϕ_1...ϕ_5) xuất phát từ nguyên tử trung tâm hướng về 5 đỉnh của một hình lưỡng tháp tam giác. Phép đồng nhất E để yên cả 5 orbital; phép quay C_3 để yên hai hàm ϕ_4 và ϕ_5. Phép quay C_2 để yên một hàm ϕ_1 hoặc ϕ_2 hoặc ϕ_3. Trong phép σ_h các hàm ϕ_1, ϕ_2 và ϕ_3 không đổi, trong phép $\sigma_v(xz)$ các hàm ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 không



Hình VIII-10.

Lai hóa lưỡng tháp tam giác

đổi. Trong phép S_3 khi thực hiện phép quay C_3 thì các hàm ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 đổi chỗ cho nhau còn phép phản chiếu σ_h tiếp theo làm các hàm

ϕ_4 và ϕ_5 đổi chỗ cho nhau. Từ đó ta có:

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ	5	2	1	3	0	3

Từ bảng đặc biểu (PL) ta thấy $\Gamma = 2A_1' + A_2'' + E'$. Các hàm ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 trên mặt phẳng xy được gọi là các orbital xích đạo. Các hàm ϕ_4, ϕ_5 được gọi là các orbital trục. Khi biến đổi thì chỉ những orbital xích đạo thay thế cho nhau hay chỉ các orbital trục đổi chỗ cho nhau mà không có sự chuyển vị giữa hai loại hàm trên với nhau. Vì vậy hai bộ hàm nầy được coi là không tương đương với nhau.

Cơ sở của biểu diễn A_1' là các hàm s và d_{z^2}

Cơ sở của biểu diễn A_2'' là hàm p_z

Cơ sở của biểu diễn E' là hai bộ hàm (p_x, p_y); ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}).

Vì Γ chứa $2A_1'$ nên phải sử dụng đồng thời cả s và d_{z^2}.

Đối với E' thì chỉ có thể sử dụng hoặc là bộ (p_x, p_y) hay bộ ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}). Từ đó ta có 2 dạng lai hoá:

1) Lai hoá dsp^3 (s, d_{z^2}, p_x, p_y, p_z)

2) Lai hoá d^3sp (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, d_{xy}, s, p_z)

§3. LÍ THUYẾT NHÓM VÀ SỰ XÁC ĐỊNH BIỂU THỨC TOÁN HỌC CỦA CÁC ORBITAL LAI HOÁ

1. Cơ sở lí thuyết - phương pháp

• Trong phần trên ta đã biết cách xác định các AO nào của nguyên tử trung tâm có thể tham gia vào một dạng lai hoá xác định (thẳng, tam giác, tứ diện...)

• Trong phần này ta xét nguyên tắc xác định các biểu thức đại số của các orbital lai hoá.

Ta đã biết, số các orbital lai hoá (kí hiệu là ϕ_i) bằng số các AO tham gia lai hoá (kí hiệu là φ_i) và orbital lai hoá là tổ hợp tuyến tính các AO tham gia lai hoá:

$$\phi_i = a_i\varphi_1 + b_i\varphi_2 + c_i\varphi_3 + \ldots$$

Để cụ thể hoá ta xét trường hợp lai hoá tam giác, với các AO tham gia lai hoá là s, p_x và p_y:

$$\phi_1 = a_1 s + b_1 p_x + c_1 p_y$$

$$\phi_2 = a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y$$

$$\phi_3 = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y$$

Các AO: s, p_x, p_y là những orbital chuẩn hoá và trực giao, biểu thức đại số của chúng đã được biết.

Vấn đề ở đây là phải xác định các hệ số tổ hợp: a_i, b_i, c_i. Như vậy đối với trường hợp lai hoá tam giác ta cần phải xác định 9 ẩn số tức là 9 hệ số: a_1, b_1.... Do đó ta cần phải có 9 phương trình không tương đương liên hệ giữa các hệ số nói trên.

• Các phương trình này có thể thu được từ các điều kiện sau đây:

1) Mỗi orbital lai hoá ϕ_i phải là một *hàm chuẩn hoá*. Vì các AO φ_i đều là những hàm trực chuẩn nên đối với mỗi orbital ϕ_i ta có:

$$a_i^2 + b_i^2 + c_i^2 + \ldots = 1$$

Cụ thể là, đối với bài toán lai hoá tam giác ta có 3 phương trình:

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = 1$$

$$a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1$$

$$a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 = 1$$

2. Hệ hàm ϕ_i phải là hệ *hàm trực giao*. Vì vậy đối với mỗi cặp hai hàm ϕ_l và ϕ_m ta có phương trình:

$$a_l a_m + b_l b_m + \ldots = 0$$

Đối với ví dụ đang xét ta có:

$$a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 = 0$$

$$a_1 a_3 + b_1 b_3 + c_1 c_3 = 0$$

$$a_2 a_3 + b_2 b_3 + c_2 c_3 = 0$$

3) Các hệ số phải được xác định sao cho khi ta thực hiện một phép đối xứng thích hợp, *orbital lai hoá này sẽ chuyển thành orbital lai hoá khác* được coi là tương đương. Chẳng hạn đối với phép phản chiếu $\sigma_v(xz)$ thì orbital lai hoá ϕ_2 biến đổi thành orbital ϕ_3. Vì vậy, ta có:

$$\sigma(xz)\{a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y\} = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y \qquad (1)$$

Vì khi phản chiếu qua $\sigma(xz)$, orbital s (có đối xứng cầu) và orbital p_x không đổi dấu trong khi đó orbital p_y thì đổi dấu nên mặt khác ta có:

$$\sigma(xz)\{a_2 s + b_2 p_x + c_2 p_y\} = a_2 s + b_2 p_x - c_2 p_y \qquad (2)$$

Vì vậy so sánh (1) và (2) ta có:

$$a_2 s + b_2 p_x - c_2 p_y = a_3 s + b_3 p_x + c_3 p_y$$

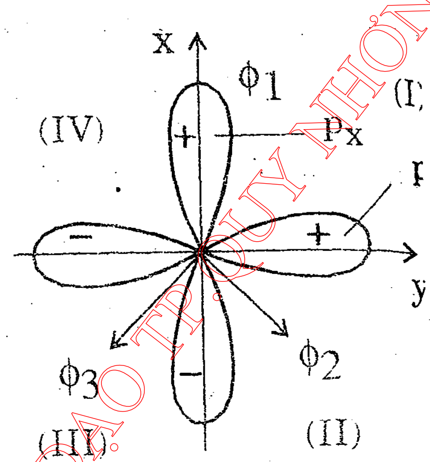
Từ đó ta có: $a_2 = a_3$; $b_2 = b_3$; $-c_2 = c_3$

Như vậy ta đã có đủ 9 phương trình. Tuy nhiên, trong trường hợp chung có thể có một số phương trình tương đương. Vì vậy, nếu cần thiết ta có thể thực hiện một phép đối xứng khác tương tự như trường hợp trên. Giải hệ 9 phương trình đơn giản ta sẽ xác định được 9 hệ số nghĩa là xác định biểu thức đại số của các orbital lai hoá ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}p_x$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$



Hình VIII-11. *Xét sự đổi dấu của các orbital p_x, p_y đối với phép đối xứng $\sigma_v(xz)$*

• Trên thực tế, từ sự biện luận các orbital lai hoá ta có thể xác định một cách nhanh chóng một số hệ số, dấu của một số hệ số cũng như một số phương trình đơn giản liên hệ giữa các hệ số mà không cần phải áp dụng điều kiện 3 nghĩa là phải thực hiện các phép đối xứng.

- Vì orbital p_y có trị bằng 0 dọc theo trục x nên ta thấy nga orbital này không tham gia vào sự hình thành orbital lai hoá ϕ_1 (c trục trùng với trục x). Do đó $c_1 = 0$.

- Orbital s có đối xứng cầu nên có phần đóng góp như nhau đố với tất cả các orbital lai hoá tương đương, do đó ta thấy nga $a_1 = a_2 = a_3$

- Vì một mặt orbital p_x đối xứng đối với trục x và mặt khác, v mặt định hướng các orbital lai hoá ϕ_2, ϕ_3 hoàn toàn tương đươn đối với trục x nên ta có thể kết luận $b_2 = b_3$.

- Orbital p_y phản xứng đối với mặt đối xứng xz nên ta dễ dàn thấy ngay các phần đóng góp của orbital p_y vào các hàm ϕ_2 và ϕ có cùng độ lớn như nhau nhưng có dấu khác nhau.

- Khi xét dấu của các hệ số người ta chỉ cần chú ý đến thuỳ dương lớn của các orbital lai hoá.

Orbital ϕ_2 nằm trong phần tư thứ II, dấu của các orbital s và p_y đều dương nhưng dấu của p_x thì âm. Vì vậy ta có $b_2 < 0$.

Orbital ϕ_3 nằm trong phần tư thứ III, dấu của các orbital p_x cũng như p_y đều âm nên ta có $b_3 < 0$, $c_3 < 0$. Việc xét dấu của các hệ số đặc biệt cần thiết khi một hệ số nào đó là nghiệm của một phương trình bậc hai.

2. Ứng dụng, ví dụ:

• Vận dụng các cơ sở lí thuyết được trình bày ở trên, dưới đây ta sử dụng phương pháp đơn giản nhất xác định các hàm lai hoá trong các dạng lai hoá khác nhau.

Trước hết ta cần lưu ý rằng bình phương của các hệ số tổ hợp cho biết: tính chất, phần đóng góp (hay trọng lượng thống kê) của AO tương ứng đối với orbital lai hoá.

2.1. Lai hoá thẳng sp.

Ta đã biết, hai orbital lai hoá ϕ_1 và ϕ_2 có trục trùng nhau (gọi là trục z) nhưng hướng về hai phía khác nhau.

Vì chỉ có hai orbital s và p (gọi là p_z) tham gia lai hoá nên mỗi orbital lai hoá có 1/2 tính chất s và 1/2 tính chất p. Do đó về trị số tuyệt đối mỗi hệ số đều bằng $\sqrt{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Ta cũng đã biết orbital s có đối xứng cầu và dương ở mọi miền, còn orbital p_z có dấu + theo hướng dương của trục z và có dấu - theo hướng ngược lại nên đối với orbital lai hoá ϕ_1 hướng theo hướng dương của trục z ta có:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

Đối với orbital ϕ_2 hướng theo chiều ngược lại ta có:

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$$

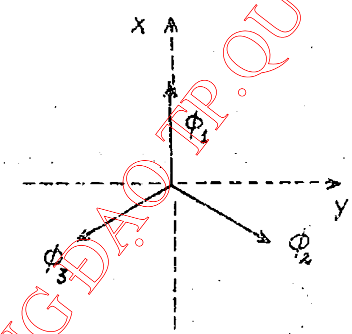
Đối với dạng lai hoá (p_z, d_{z^2}) ta cũng có:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{z^2} + p_z);\ \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{z^2} - p_z)$$

2.2. Lai hoá tam giác sp^2

Mỗi orbital lai hoá sp^2 có 1/3 tính chất s và 2/3 tính chất p. Đối với orbital lai hoá ϕ_1 có hướng trùng với hướng dương của trục x ta có:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$$



Hình VIII - 12. *Quan hệ không gian giữa AO: p_x, p_y và các orbital ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3*

(p_y có trị bằng 0 dọc theo trục x nên có hệ số bằng 0).

Orbital p_x đã có phần đóng góp bằng 2/3 vào sự hình thành orbital ϕ_1, phần còn lại (1/3) chia đều cho 2 orbital ϕ_2 và ϕ_3 nên hệ số của p_x trong hai orbital ϕ_2 và ϕ_3 đều có trị số tuyệt đối bằng $\frac{1}{\sqrt{6}}$. Tuy nhiên, vì ϕ_2 và ϕ_3 đều nằm ở phía âm của trục x nên các hệ số này đều có dấu âm.

Orbital p_y không tham gia vào sự tạo thành orbital ϕ_1 nên có phần đóng góp bằng 1/2 vào các orbital ϕ_2 và ϕ_3. Do đó đối với các hàm này, hệ số của p_y có trị số tuyệt đối bằng $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Tuy nhiên, vì ϕ_3 ở phía âm của trục y nên hệ số này có dấu - đối với ϕ_3. Tóm lại, ta có:

Orbital ϕ_2 nằm trong phần tư thứ II, dấu của các orbital s và p_y đều dương nhưng dấu của p_x thì âm. Vì vậy ta có $b_2 < 0$.

Orbital ϕ_3 nằm trong phần tư thứ III, dấu của các orbital p_x cũng như p_y đều âm nên ta có $b_3 < 0$, $c_3 < 0$. Việc xét dấu của các hệ số đặc biệt cần thiết khi một hệ số nào đó là nghiệm của một phương trình bậc hai.

2. Ứng dụng, ví dụ:

• Vận dụng các cơ sở lí thuyết được trình bày ở trên, dưới đây ta sử dụng phương pháp đơn giản nhất xác định các hàm lai hoá trong các dạng lai hoá khác nhau.

Trước hết ta cần lưu ý rằng bình phương của các hệ số tổ hợp cho biết: tính chất, phần đóng góp (hay trọng lượng thống kê) của AO tương ứng đối với orbital lai hoá.

2.1. Lai hoá thẳng sp.

Ta đã biết, hai orbital lai hoá ϕ_1 và ϕ_2 có trục trùng nhau (gọi là trục z) nhưng hướng về hai phía khác nhau.

Vì chỉ có hai orbital s và p (gọi là p_z) tham gia lai hoá nên mỗi orbital lai hoá có 1/2 tính chất s và 1/2 tính chất p. Do đó về trị số tuyệt đối mỗi hệ số đều bằng $\sqrt{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Ta cũng đã biết orbital s có đối xứng cầu và dương ở mọi miền, còn orbital p_z có dấu + theo hướng dương của trục z và có dấu - theo hướng ngược lại nên đối với orbital lai hoá ϕ_1 hướng theo hướng dương của trục z ta có:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

Đối với orbital ϕ_2 hướng theo chiề

tọa độ x, y, z (ghi trong ngoặc) của các đỉnh của tứ diện sẽ là: A(1, 1, 1); B(-1, -1, 1); C(1, -1, -1); D(-1, 1, -1)

Các hệ số của các số hạng p_x, p_y, p_z sẽ có dấu + hay - tuỳ theo các điểm A, B, C, D ở về phía + hay - của trục tọa độ tương ứng. Từ đó ta có:

$$\phi_1 = \phi(A) = \phi(1, 1, 1) = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\phi_2 = \phi(B) = \phi(-1, -1, 1) = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$\phi_3 = \phi(C) = \phi(-1, -1, -1) = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\phi_4 = \phi(D) = \phi(-1, 1, -1) = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

hay dưới dạng ma trận

$$\begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

2.4. Lai hoá vuông phẳng dsp^2 ($d_{x^2-y^2}$, s, p_x, p_y)

Một cách tương tự, bằng các phương pháp nói trên, ta có thể xác định biểu thức đại số cho các orbital lai hoá vuông phẳng:

$$\phi(+x) = 1/2s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + 0\,p_y + 1/2\,d_{x^2-y^2}$$

$$\phi(-x) = 1/2s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + 0\,p_y + 1/2\,d_{x^2-y^2}$$

$$\phi(+y) = 1/2s + 0p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - 1/2\,d_{x^2-y^2}$$

$$\phi(-y) = 1/2s + 0p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - 1/2\,d_{x^2-y^2}$$

hay dưới dạng ma trận:

$$\begin{bmatrix}\phi(+x)\\ \phi(-x)\\ \phi(+y)\\ \phi(-y)\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2}\\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{2}\\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{2}\\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}s\\ p_x\\ p_y\\ d_{x^2-y^2}\end{bmatrix}$$

2.5. Lai hoá bát diện d^2sp^3 (s, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, p_x, p_y, p_z)

Cũng bằng phương pháp nói trên ta có thể xác định biểu thức đại số cho các orbital lai hoá bát diện. Cũng như trường hợp lai hoá vuông phẳng, các orbital lai hoá hướng về 6 đỉnh của bát diện nằm trên các trục tọa độ x, y, z được kí hiệu là $\phi(+x)$, $\phi(-x)$....

$$\phi(+x) = 1/\sqrt{6}\,s - 1/\sqrt{12}\,d_{z^2} + 1/2\,d_{x^2-y^2} + 1/\sqrt{2}\,p_x$$

$$\phi(-x) = 1/\sqrt{6}\,s - 1/\sqrt{12}\,d_{z^2} + 1/2\,d_{x^2-y^2} - 1/\sqrt{2}\,p_x$$

$$\phi(y) = 1/\sqrt{6}\,s - 1/\sqrt{12}\,d_{z^2} - 1/2\,d_{x^2-y^2} + 1/\sqrt{2}\,p_y$$

$$\phi(-y) = 1/\sqrt{6}\,s - 1/\sqrt{12}\,d_{z^2} - 1/2\,d_{x^2-y^2} - 1/\sqrt{2}\,p_y$$

$$\phi(+z) = 1/\sqrt{6}\,s + 1/\sqrt{3}\,d_{z^2} + 1/\sqrt{2}\,p_z$$

$$\phi(-z) = 1/\sqrt{6}\, s + 1/\sqrt{3}\, d_{z^2} - 1/\sqrt{2}\, p_z$$

hay dưới dạng ma trận

$$\begin{bmatrix} \phi(+x) \\ \phi(-x) \\ \phi(+y) \\ \phi(-y) \\ \phi(+z) \\ \phi(-z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & 1/2 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & 1/2 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & -1/2 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & -1/2 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

BÀI TẬP

VIII. Bằng các phương pháp nói trên, hãy xác định các orbital lai hoá vuông phẳng dsp^2.

IX. LÍ THUYẾT NHÓM VÀ CÁC ORBITAL PHÂN TỬ

§1. MỞ ĐẦU

Ta đã biết, trong nguyên tử có các orbital nguyên tử (các AO), theo thuyết orbital phân tử thì trong phân tử cũng có những orbital phân tử (các MO).

Theo phương pháp LCAO thì các MO được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các AO (Linear Combination of Atomic Orbital).

Các MO phải phản ánh tính đối xứng của phân tử. Vì vậy, đối với một phép đối xứng xác định, các MO chỉ có thể là đối xứng hay phản xứng (vì bình phương các hàm phản xứng là một hàm đối xứng nên sự phân bố mật độ xác suất có mặt của điện tử, xác định bởi ψ^2, cũng vẫn là đối xứng). Vì vậy, từ tính đối xứng của phân tử, lí thuyết nhóm có thể được sử dụng trong việc thành lập các orbital phân tử.

§2. SỰ ĐỐI XỨNG HOÁ CÁC ORBITAL NGUYÊN TỬ

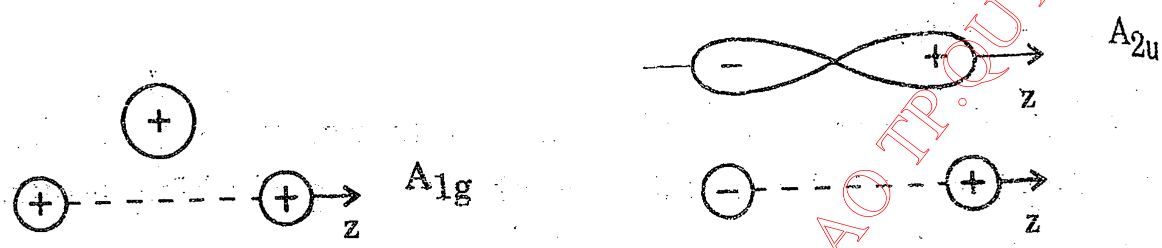
1. Cơ sở lí thuyết, phương pháp

Một cách cụ thể, ta xét phân tử thẳng BeH_2 (H_a–Be–H_b) thuộc nhóm $D_{\infty h}$ và là một phân tử dạng AB_n.

Các MO được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các AO hoá trị ($2s$, $2p_z$, $2p_x$, $2p_y$) của nguyên tử trung tâm Be và các orbital $1s_a$, $1s_b$ của hai nguyên tử H_a, H_b được coi là các phối tử.

Gọi z là trục phân tử. Vì các nguyên tử H_a, H_b nằm trên trục z nên một cách định tính ta dễ dàng thấy rằng có thể loại trừ không phải xét đến các orbital $2p_x$, $2p_y$ (thuộc biểu diễn E_{1u}) có trục

thẳng góc với trục z, không có khả năng xen phủ với các orbital s_a, s_b của các nguyên tử H. Đối với phép phản chiếu σ_h chẳng hạn ta dễ dàng thấy ngay, orbital 1s là đối xứng, orbital p_z là phản xứng.



Hình IX-1. *Các tổ hợp đối xứng và phản xứng*

Theo bảng đặc biểu của nhóm $D_{\infty h}$, orbital 2s thuộc BdBKQ A_{1g}, orbital $2p_z$ thuộc BdBKQ A_{2u}.

Các orbital 1s của các nguyên tử H, nếu xét riêng, sẽ không có tính đối xứng hoặc phản xứng. Vì vậy, người ta phải xét cả tập hợp hai orbital s_a và s_b nghĩa là phải xét các tổ hợp của chúng. Các orbital này phải được tổ hợp sao cho các tổ hợp thu được cũng thuộc biểu diễn A_{1g} và A_{2u} nghĩa là có thể tổ hợp được với các orbital 2s và $2p_z$ của Be tạo thành các MO. Trong trường hợp đơn giản này, mặc dù chưa xét đến phương pháp xác định các tổ hợp này ta cũng có thể nhận thấy rằng tổ hợp $s_a + s_b$ là đối xứng (thuộc A_{1g}) và tổ hợp $s_a - s_b$ là phản xứng (thuộc A_{2u}).

Nếu chú ý đến hệ số chuẩn hoá $\frac{1}{\sqrt{2}}$ ta có:

$$\Sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a + s_b) \text{ hay } \frac{1}{\sqrt{2}}s_a + \frac{1}{\sqrt{2}}s_b$$

$$\Sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a - s_b) \text{ hay } \frac{1}{\sqrt{2}}s_a - \frac{1}{\sqrt{2}}s_b$$

Sở dĩ tổ hợp đầu được kí hiệu là Σ_s là vì các tổ hợp này có thể tổ hợp được với orbital 2s của Be tạo nên các MO (liên kết và phản liên kết), tổ hợp sau được kí hiệu là Σ_z là vì tổ hợp này có thể tổ hợp được với orbital $2p_z$ của Be tạo thành các MO (liên kết và phản liên kết).

Các tổ hợp trên (Σ_s, Σ_z) được gọi là các *tổ hợp orbital đối xứng hoá* hay thường được gọi là các *orbital đối xứng hoá* hay các *orbital nhóm hoá*. Sự thành lập các tổ hợp đó được gọi là sự *đối xứng hoá* hay *sự nhóm hoá* các AO.

Dưới đây ta xét phương pháp chung đối xứng hoá các AO: Ta đã xét sự lai hoá các orbital, trong bài toán lai hoá các AO, từ các AO khác nhau của nguyên tử trung tâm, thuộc những biểu diễn BKQ xác định của nhóm đối xứng người ta xác định các tổ hợp tuyến tính của chúng được gọi là các orbital lai hoá, tương đương với nhau, hướng về các phối tử và không thuộc vào một BdBKQ xác định của nhóm.

Như ta đã biết, trong bài toán đối xứng hoá các orbital thì ngược lại, từ các AO giống nhau của các phối tử chưa thuộc một BdBKQ nào của nhóm đối xứng người ta tìm những tổ hợp tuyến tính của chúng được gọi là các orbital đối xứng hoá sao cho các tổ hợp này thuộc những BdBKQ xác định của nhóm đối xứng. Ta dễ dàng thấy đó là hai bài toán ngược nhau. Vì là hai bài toán ngược nhau nên ma trận các hệ số tổ hợp tuyến tính của hai bài toán cũng ngược nhau.

Mặt khác, vì đối với các orbital lai hoá, ma trận các hệ số là ma trận unita thực nên ma trận nghịch đảo của ma trận này bằng ma trận chuyển vị của nó và bằng chính ma trận các hệ số tổ hợp của các orbital đối xứng hoá của nhóm.

Như đã biết, với phân tử BeH_2 các orbital lai hoá sp có dạng:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z)$$

hay dưới dạng ma trận:

$$\begin{bmatrix}\phi_1 \\ \phi_2\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}s \\ p_z\end{bmatrix}$$

Từ đó đối với các orbital đối xứng hoá ta có:

$$\begin{bmatrix}\Sigma_s \\ \Sigma_z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}s_a \\ s_b\end{bmatrix}$$

hay $$\Sigma_s = \frac{1}{\sqrt{2}}s_a + \frac{1}{\sqrt{2}}p_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a + s_b)$$

$$\Sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}}s_a - \frac{1}{\sqrt{2}}s_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_a - s_b)$$

Cuối cùng:

- Sự tổ hợp giữa orbital 2s của Be với orbital đối xứng hoá Σ_s cho hai MO, liên kết σ_s và phản liên kết σ_s^*

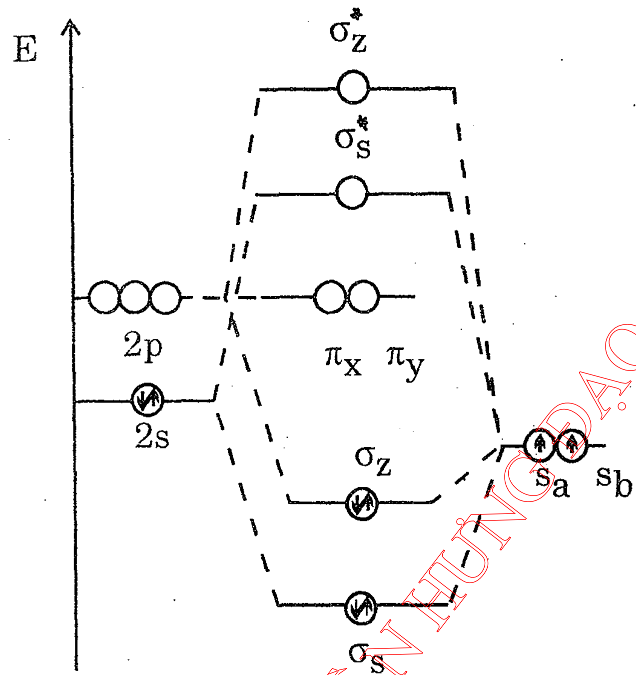
$$\sigma_s = c_1 2s + c_2\Sigma_s$$

$$\sigma_s^* = c_1' 2s - c_2'\Sigma_s$$

- Sự tổ hợp giữa orbital $2p_z$ của Be với orbital đối xứng hoá Σ_z cho hai MO liên kết σ_z và phản liên kết σ_z^*:

$$\sigma_z = c_3 p_z + c_4\Sigma_z$$

$$\sigma_z^* = c_3'p_z - c'_4\Sigma_z$$



Hình IX-2. *Giản đồ năng lượng các MO của phân tử BeH_2*

Vì không có tổ hợp nào của s_a và s_b có tính đối xứng E_{1u} nên các orbital p_x và p_y của Be giữ vai trò của các MO không liên kết: π_x và π_y trong phân tử.

2. Ứng dụng, ví dụ

Dưới đây ta xét hai dạng phân tử thường gặp nhất là phân tử tứ diện AB_4 và phân tử bát diện AB_6. Một cách cụ thể ta xét phân tử CH_4 và phân tử phức $[Ti(H_2O)_6]^+$.

2.1. Phân tử CH_4

Trong chương VIII ta đã xác định các orbital lai hoá tứ diện sp^3:

$$\phi_a = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$$

$$\phi_b = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$\phi_c = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\phi_d = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z)$$

hay dưới dạng ma trận:

$$\begin{bmatrix}\phi_a\\ \phi_b\\ \phi_c\\ \phi_d\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2\\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2\\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2\\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}s\\ p_x\\ p_y\\ p_z\end{bmatrix}$$

Ma trận vuông ở trên là một ma trận unita, nghịch đảo của ma trận này là ma trận chuyển vị nên đối với các orbital đối xứng hoá ta có:

$$\begin{bmatrix}\Sigma_s\\ \Sigma_x\\ \Sigma_y\\ \Sigma_z\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2\\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & 1/2\\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2\\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2\end{bmatrix}\begin{bmatrix}s_a\\ s_b\\ s_c\\ s_d\end{bmatrix}$$

hay:

$$\Sigma_s = 1/2\,(s_a + s_b + s_c + s_d)$$

$$\Sigma_x - 1/2\,(s_a - s_b + s_c - s_d)$$

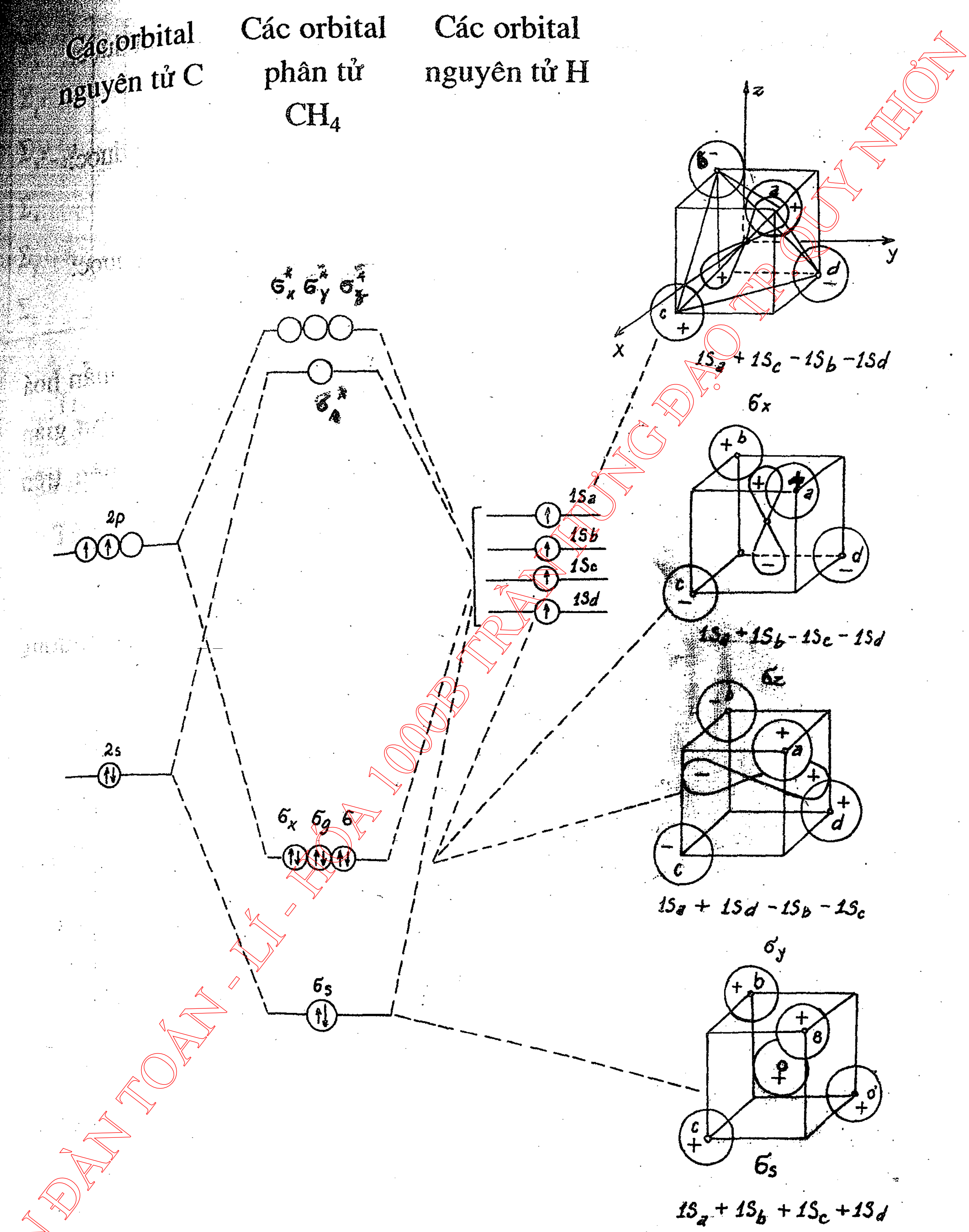
$$\Sigma_y = 1/2\,(s_a - s_b - s_c + s_d)$$

$$\Sigma_z = 1/2\,(s_a + s_b - s_c - s_d)$$

Cuối cùng:

- Sự tổ hợp orbital 2s của C với tổ hợp đối xứng hoá Σ_s ta được một MO liên kết và một MO phản liên kết σ_s và σ_s^*.

$$\sigma_s = c_1 2s + c_2\Sigma_s \qquad \sigma_s^* = c_1' 2s - c_2'\Sigma_s$$



Hình IX-3. *Các orbital đối xứng hoá và giản đồ năng lượng các MO của phân tử CH_4.*

- Sự tổ hợp orbital $2p_x$ của C với orbital đối xứng hoá Σ_x ta được:

$$\sigma_x = c_3 2p_x + c_4\Sigma_x \qquad \sigma_x^* = c'_3 2p_x - c_4'\Sigma_x$$

- Sự tổ hợp orbital $2p_y$ của C với orbital đối xứng hoá Σ_y ta được:

$$\sigma_y = c_5 2p_y + c_6\Sigma_y \qquad \sigma_y^* = c_5' 2p_y - c_6'\Sigma_y$$

- Sự tổ hợp orbital $2p_z$ của C với orbital đối xứng hoá Σ_z ta được:

$$\sigma_z = c_7 2p_z + c_8\Sigma_z \qquad \sigma_z^* = c_7' 2p_z - c_8'\Sigma_z$$

Các orbital đối xứng hoá của 4 nguyên tử H (thừa số chuẩn hoá đều bằng 1/2) thuộc biểu diễn A_1, T_2 của nhóm T_d cũng như giản đồ năng lượng các MO trong phân tử CH_4 được biểu diễn trên hình IX-3.

2.2. Phân tử bát diện $[Ti(H_2O)_6]^+$

Các orbital lai hoá bát diện d^2sp^3 đã được xác định ở chương VIII.

$$\begin{bmatrix}\phi(+x)\\ \phi(-x)\\ \phi(+y)\\ \phi(-y)\\ \phi(+z)\\ \phi(-z)\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & 1/2 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0\\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & 1/2 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0\\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & -1/2 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & -1/2 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0\\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2}\\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix} s\\ d_{z^2}\\ d_{x^2-y^2}\\ p_x\\ p_y\\ p_z\end{bmatrix}$$

Ma trận vuông ở trên là một ma trận unita, nghịch đảo của ma trận này là ma trận chuyển vị của nó nên đối với các orbital đối xứng hoá ta có:

$$\begin{bmatrix} \Sigma_s \\ \Sigma_{z^2} \\ \Sigma_{x^2-y^2} \\ \Sigma_x \\ \Sigma_y \\ \Sigma_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_{-x} \\ \sigma_y \\ \sigma_{-y} \\ \sigma_x \\ \sigma_{-x} \end{bmatrix}$$

Trong đó σ_x, σ_{-x}, σ_y.... là những orbital của các phối tử H_2O tại các đỉnh tương ứng của bát diện, tham gia tổ hợp với các orbital của nguyên tử trung tâm tạo thành các MO dạng σ.

Từ phương trình ma trận trên ta có các orbital đối xứng hoá:

$$\Sigma_s = 1/\sqrt{6}\,(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$$

$$\Sigma_{z^2} = 1/2\sqrt{3}\,(-\sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y} + 2\sigma_z + 2\sigma_{-z})$$

$$\Sigma_{x^2-y^2} = 1/2(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

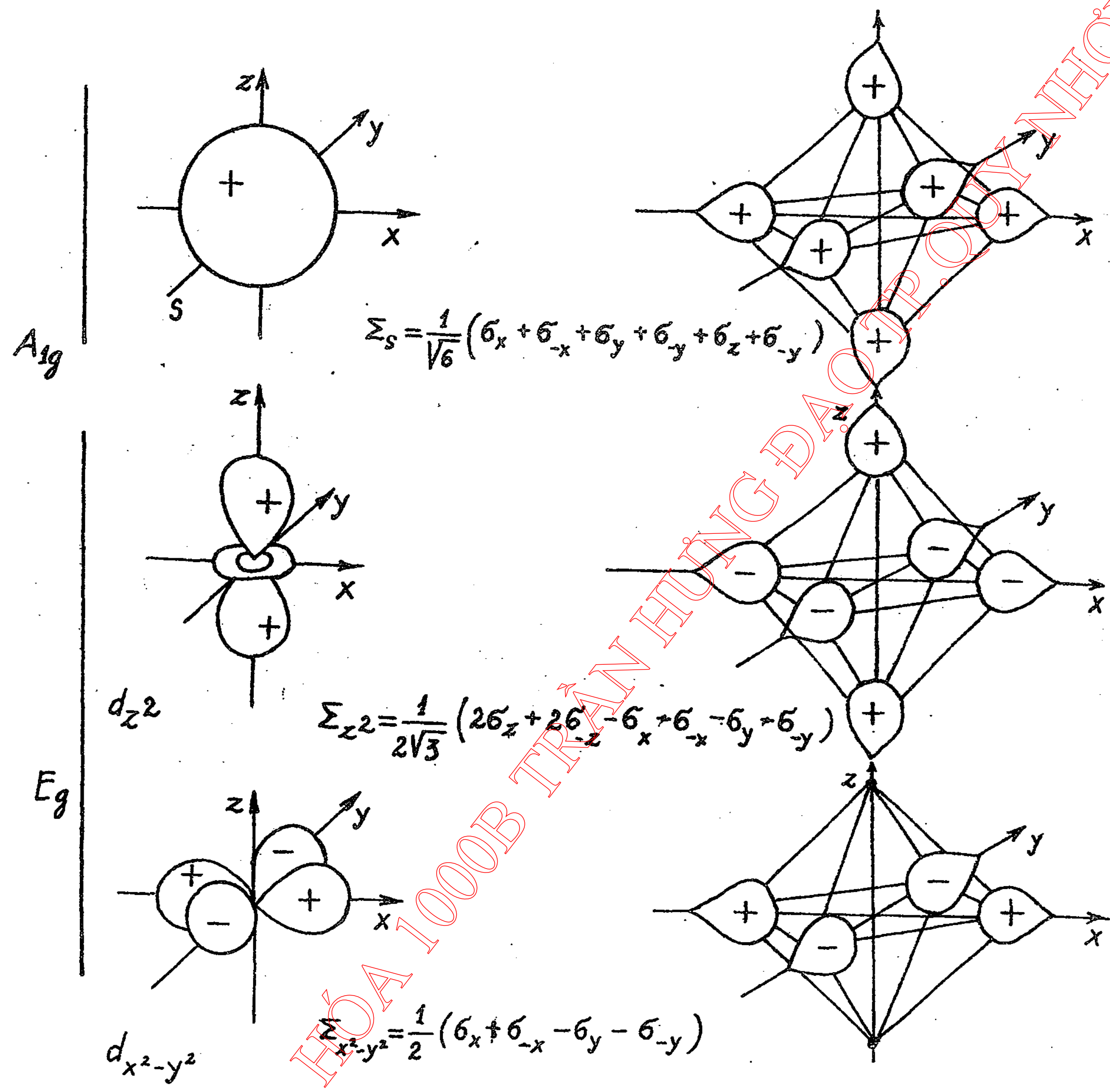
$$\Sigma_{p_x} = 1/\sqrt{2}\,(\sigma_x - \sigma_{-x})$$

$$\Sigma_{p_y} = 1/\sqrt{2}\,(\sigma_y - \sigma_{-y})$$

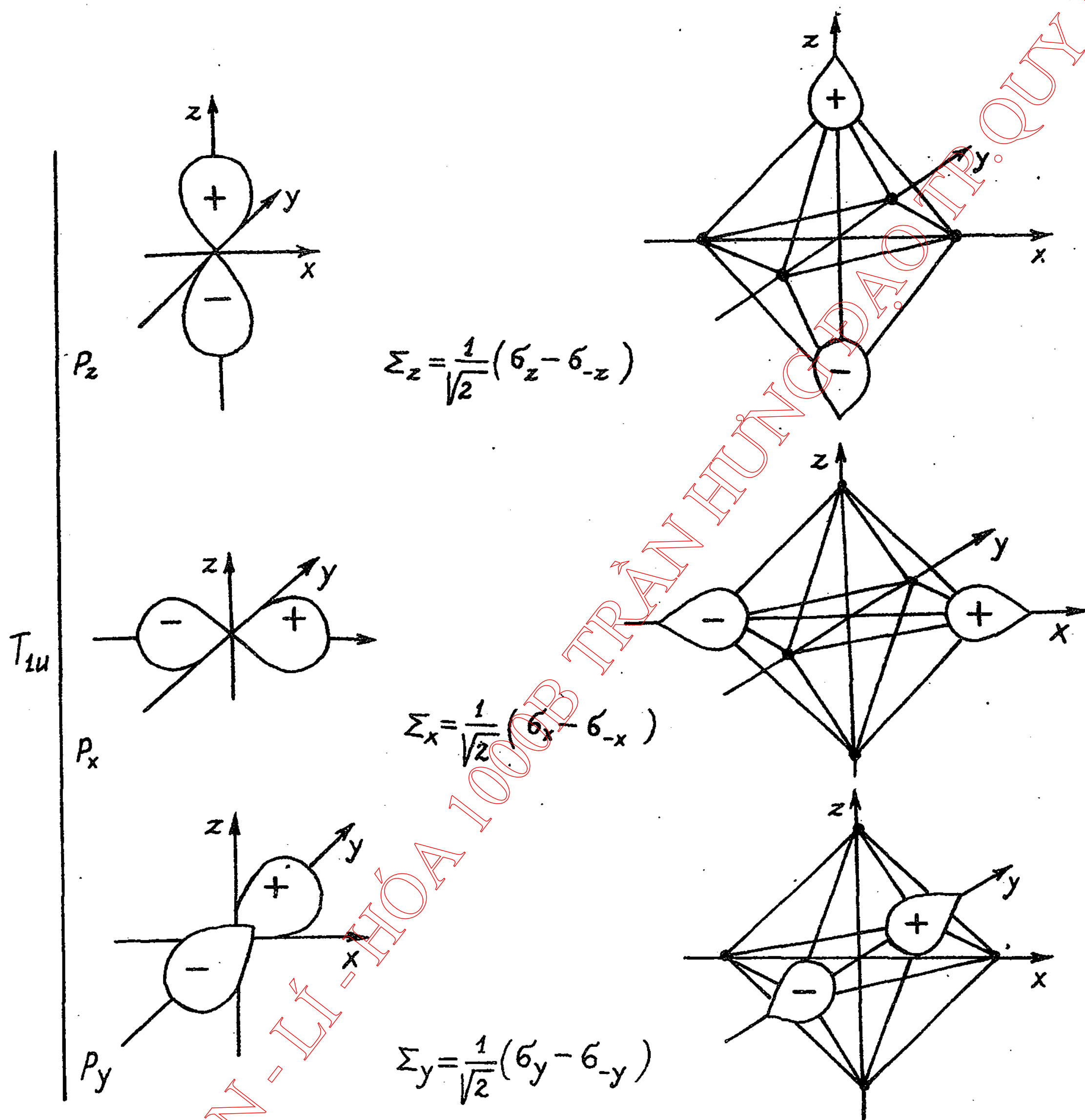
$$\Sigma_{p_z} = 1/\sqrt{2}\,(\sigma_z - \sigma_{-z})$$

Hình IX-4 mô tả các tổ hợp đối xứng hoá cùng với các biểu diễn BKQ tương ứng (ghi bên trái).

Các orbital của nguyên tử trung tâm cũng như các orbital đối xứng tương ứng thuộc các biểu diễn A_{1g}, E_g, T_{1u} được tóm tắt trong bảng IX-1. Các orbital d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} thuộc T_{2g} chỉ có thể tham gia hình thành liên kết π nên được gọi là các orbital dπ. Vì các phối tử H_2O không có các orbital thích hợp để có thể tổ hợp thành các orbital đối xứng hoá thuộc biểu diễn T_{2g} nên chúng trở thành các MO không liên kết.



A1g
Eg
s
z
y
x
d_{z^2}
$d_{x^2-y^2}$
$\Sigma_s = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-y})$
$\Sigma_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$
$\Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$



Hình IX-4. *Các AO của nguyên tử trung tâm và các orbital đối xứng hoá thuộc các biểu diễn A_{1g}, E_g, T_{1u} của nhóm O_h.*

Bảng IX-1

Các AO của nguyên tử trung tâm và các orbital đối xứng hoá tương ứng của các phối tử trong phân tử bát diện chỉ có các liên kết σ.

BdBKQ của nhóm O_h	AO của nguyên tử trung tâm	Các orbital đối xứng hoá
A_{1g}	s	$(1/\sqrt{6})(\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$
E_g	d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$	$(1/2\sqrt{3})(-\sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y} + 2\sigma_z + 2\sigma_{-z})$ $(1/2)(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$
T_{1u}	p_x p_y p_z	$(1/\sqrt{2})(\sigma_x - \sigma_{-x})$ $(1/\sqrt{2})(\sigma_y - \sigma_{-y})$ $(1/\sqrt{2})(\sigma_z - \sigma_{-z})$
T_{2g}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	Không có tổ hợp thích hợp

Sự tổ hợp mỗi AO của nguyên tử trung tâm và một orbital đối xứng hoá tạo thành một MO liên kết và một MO phản liên kết.

$\psi(A_{1g}) = \sigma_s = c_1 s + c_2 \Sigma_s$ $\quad\quad \psi^*(A_{1g}) = \sigma_s^* = c_1' s - c_2' \Sigma_s$

$\psi_1(E_g) = \sigma_{z^2} = c_3 d_{z^2} + c_4 \Sigma_{z^2}$ $\quad\quad \psi_1^*(E_g) = \sigma_{z^2}^* = c_3' d_{z^2} - c_4' \Sigma_{z^2}$

$\psi_2(E_g) = \sigma_{x^2-y^2} = c_5 d_{x^2-y^2} + c_6 \Sigma_{x^2-y^2}$

$\psi_2^*(E_g) = \sigma_{x^2-y^2}^* = c_5' d_{x^2-y^2} - c_6' \Sigma_{x^2-y^2}$

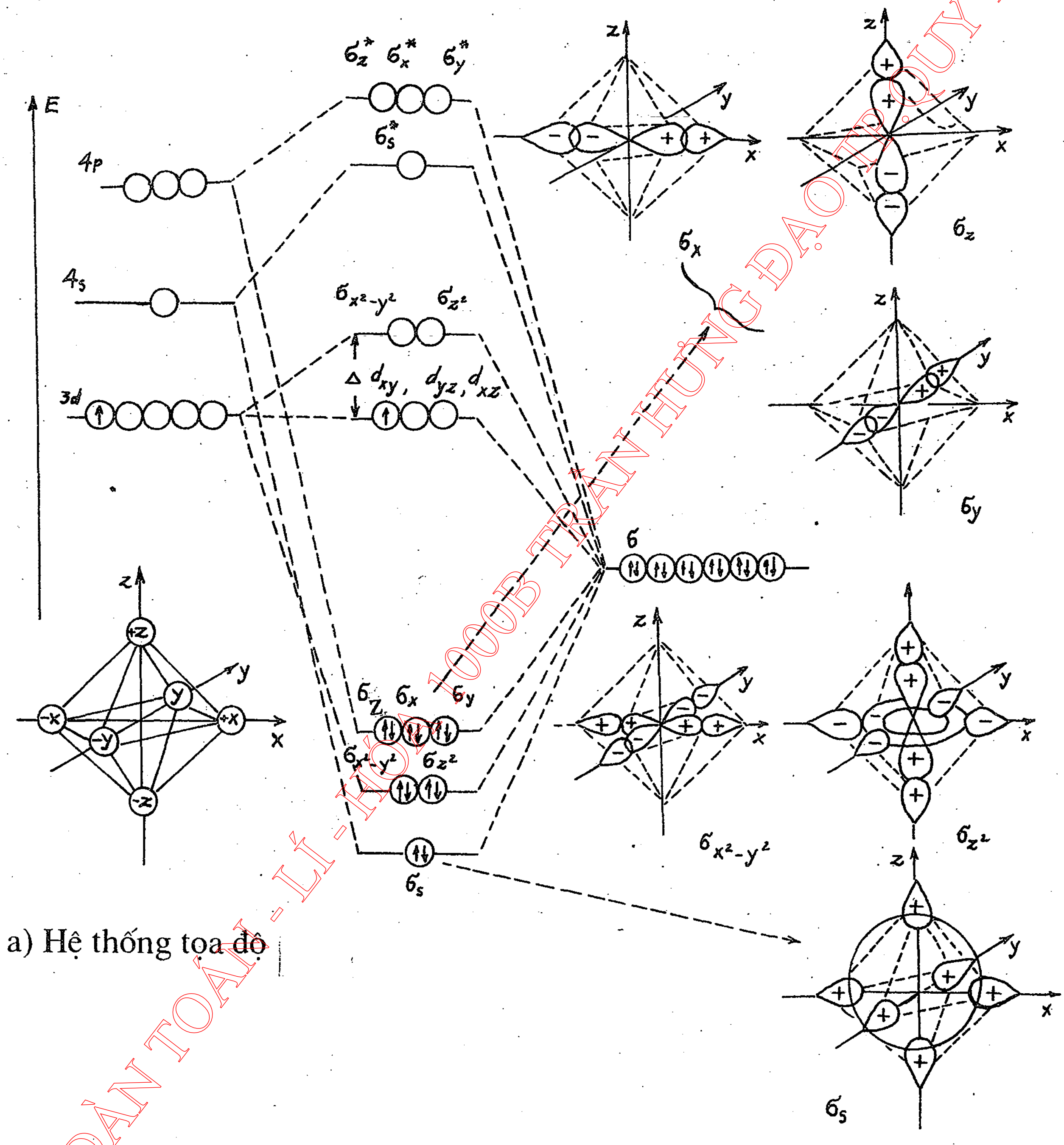
$\psi_1(T_{1u}) = \sigma_x = c_7 p_x + c_8 \Sigma_x$ $\quad\quad \psi_1^*(T_{1u}) = \sigma_x^* = c_7' p_x - c_8' \Sigma_x$

$\psi_2(T_{1u}) = \sigma_y = c_7 p_y + c_8 \Sigma_y$ $\quad\quad \psi_2^*(T_{1u}) = \sigma_y^* = c_7' p_y - c_8' \Sigma_y$

$\psi_3(T_{1u}) = \sigma_z = c_7 p_z + c_8 \Sigma_z$ $\quad\quad \psi_3^*(T_{1u}) = \sigma_z^* = c_7' p_z - c_8' \Sigma_z$

Ngoài ra còn 3 MO không liên kết $\pi^o_{xy}, \pi^o_{xz}, \pi^o_{yz}$.

Giản đồ năng lượng các MO cũng như các tổ hợp đối xứng hoá tương ứng được trình bày trên hình IX-5.



Hình IX-5. *Giản đồ năng lượng các MO của $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ và các orbital đối xứng hoá thuộc nhóm O_h.*

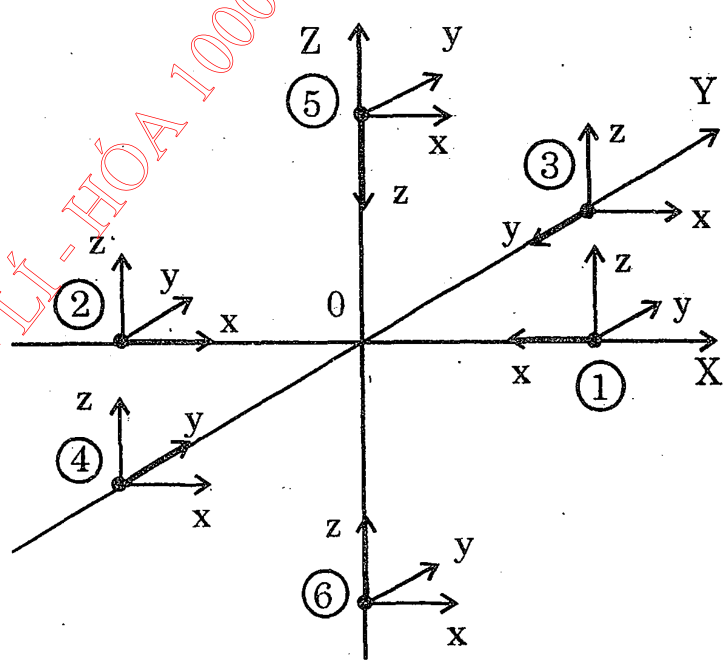
2.3. Phân tử có liên kết π

• Ở trên, ta đã xét các phân tử AB_n, trong đó có phân tử $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, chỉ có các liên kết σ.

Mặc dù nguyên tử trung tâm Ti có các orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} có khả năng hình thành các MO–π (được gọi là các orbital d_π), nhưng vì các phối tử (H_2O) chỉ có những orbital có thể hình thành các MO–σ nên các orbital d_π của nguyên tử trung tâm trở thành các MO không liên kết.

Dưới đây ta xét phân tử $[TiF_6]^{3-}$, trong đó ở các phối tử F^-, ngoài một orbital p có thể hình thành các MO–σ còn 2 orbital p khác có trục thẳng góc với trục của orbital p nói trên tức là thẳng góc với trục liên kết Ti–F có khả năng tổ hợp với các orbital d_π và các orbital p của Ti tạo thành các MO–π.

• Hệ tọa độ được quy ước như hình vẽ.



Hình IX - 6. *Hệ thống tọa độ và các phối tử*

Hệ tọa độ chung: XYZ, tâm là nguyên tử trung tâm.

Tại mỗi phối tử có hệ tọa độ riêng x, y, z. Các trục tọa độ này có phương song song hay trùng với các trục X, Y, Z tương ứng. Riêng các trục tọa độ trùng với các trục X, Y, Z thì hướng về nguyên tử trung tâm, trong đó các vectơ tương ứng đặc trưng cho các orbital p tạo thành các MO–σ. Các phối tử nằm trên trục X được kí hiệu là 1 và 2 các phối tử trên trục Y kí hiệu là 3 và 4, các phối tử trên trục Z được kí hiệu là 5 và 6.

Ta đã xét quy tắc xác định các đặc biểu trong biểu diễn Γ chung cho các orbital lai hoá.

Ở đây, ứng với mỗi phối tử còn có 2 orbital p có trục vuông góc với trục liên kết Ti–F nên theo lí thuyết nhóm ta có quy tắc sau:

Trong một phép biến đổi xác định:

a) Mỗi vectơ (orbital) có phần đóng góp bằng +1 vào giá trị của đặc biểu nếu vectơ này hoàn toàn bất biến (cả về vị trí lẫn hướng) trong phép đối xứng đó.

b) Có phần đóng góp bằng -1 nếu vectơ này có vị trí không đổi nhưng có chiều đảo ngược lại.

c) Có phần đóng góp bằng 0 trong các trường hợp còn lại:

- Tóm lại, cần xét 2 phép đối xứng có đặc biểu khác không (≠ 0)

- Nếu gọi n là số phối tử thì phép đồng nhất E có đặc biểu $\chi(E) = 2n$ (2n vectơ bất biến).

- Nếu gọi N là số phối tử nằm trên trục C_2 thì đặc biểu của phép quay C_2 $\chi(C_2) = -2N$ (2N vectơ không thay đổi vị trí nhưng có chiều đảo ngược).

Áp dụng vào nhóm O_h đang xét, ta có:

O_h	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$6\sigma_d$	$3\sigma_h$
Γ	12	0	0	0	–4	0	0	0	0	0

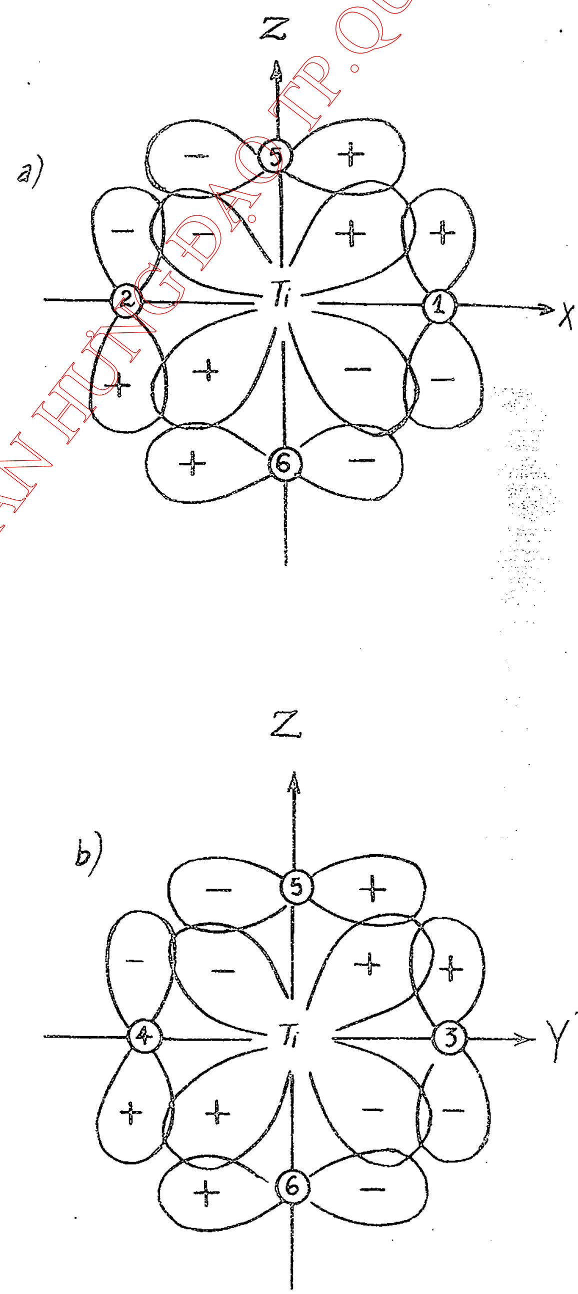
Từ bảng đặc biểu O_h ta thấy:

$$\Gamma_\pi = T_{2g} + T_{1u} + T_{1g} + T_{2u}$$

Ta cũng thấy: cơ sở của T_{2g} là các orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, của T_{1u} là các orbital p_x, p_y, p_z, nguyên tử trung tâm Ti (nguyên tố chuyển tiếp) không có orbital nào là cơ sở cho các biểu diễn T_{1g} và T_{2u}.

• Xét các orbital đối xứng hoá thuộc T_{2g}:

Hình IX - 7 trình bày các tổ hợp đối xứng hoá của các AO p_x, p_y, p_z thuộc các phối tử 1, ..., 6 có khả năng tổ hợp với các AO: d_{xz}, d_{xy}, d_{yz} thuộc nguyên tử trung tâm tạo thành các MO–π.



Hình IX-7 (a, b). *Các tổ hợp đối xứng hoá ứng với các AO: d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} thuộc biểu diễn T_{2g}.*

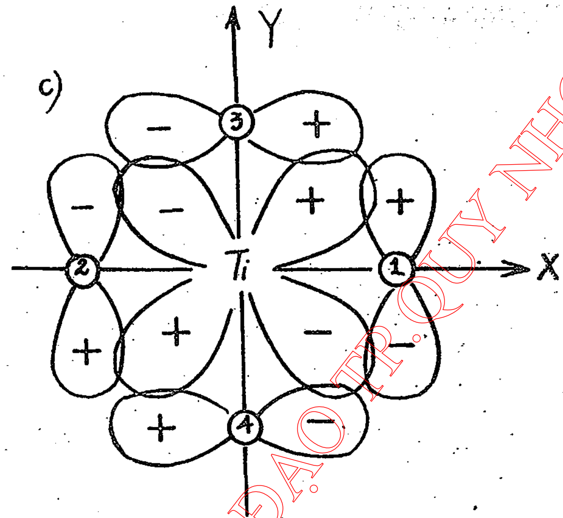
Từ hình vẽ trên ta dễ dàng thấy rằng các tổ hợp đối xứng hoá các AO: p_x, p_y, p_z của các phối tử 1...6 ứng với các AO: d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} của nguyên tử trung tâm có dạng:

a) $\Sigma_{xz} = 1/2[p_x(5) - p_x(6) + p_z(1) - p_z(2)]$

b) $\Sigma_{yz} = 1/2[p_y(5) - p_y(6) + p_z(3) - p_z(4)]$

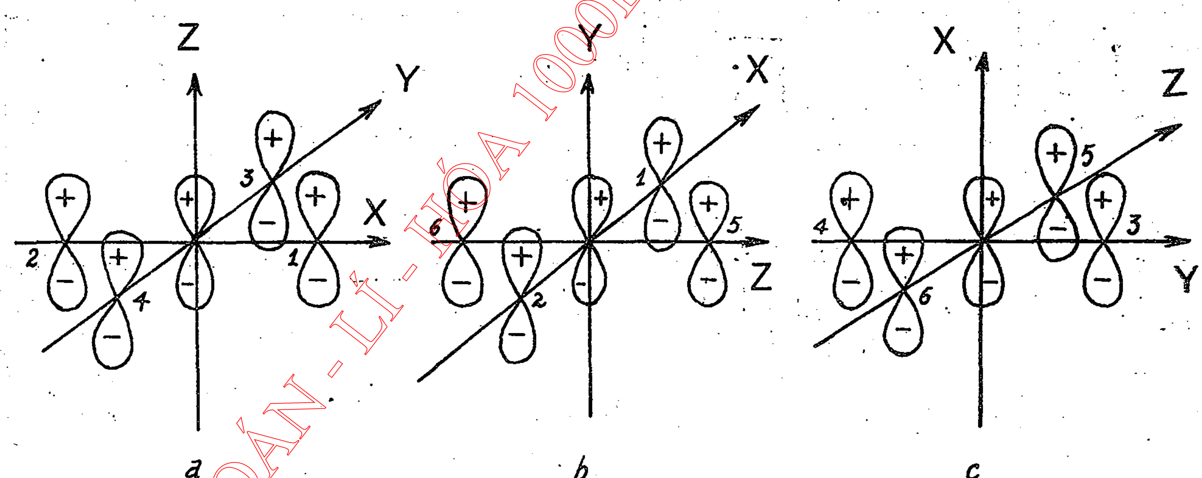
c) $\Sigma_{xy} = 1/2[p_x(3) - p_x(4) + p_y(1) - p_y(2)]$

Ta thấy mỗi orbital d_π xen phủ với 4 orbital p_π của 4 phối tử khác nhau.



Hình IX-7 c

Tiếp theo, ta xét các orbital đối xứng hoá thuộc biểu diễn T_{1u}. Hình IX-8 biểu diễn các tổ hợp đối xứng hoá của các AO p_x, p_y, p_z của các phối tử với các AO p_z, p_y, p_x (theo thứ tự a, b, c) thuộc biểu diễn T_{1u}.



Hình IX-8.

Các tổ hợp đối xứng hoá ứng với các AO: $p_z(a)$, $p_y(b)$, $p_x(c)$ của nguyên tử trung tâm thuộc Bd T_{1u}.

Từ hình vẽ ta dễ dàng thấy rằng các tổ hợp đối xứng hoá các AO: p_x, p_y, p_z của các phối tử 1, ..., 6 ứng với các AO $p_z(a)$, $p_y(b)$,

$p_x(c)$ của nguyên tử trung tâm thuộc biểu diễn T_{1u} có dạng:

$$\Sigma_z = (1/2)[p_z(1) + p_z(2) + p_z(3) + p_z(4)]$$

$$\Sigma_y = (1/2)[p_y(1) + p_y(2) + p_y(5) + p_y(6)]$$

$$\Sigma_x = (1/2)[p_x(3) + p_x(4) + p_x(5) + p_x(6)]$$

Các AO của nguyên tử trung tâm cùng với các orbital đối xứng hoá tương ứng thuộc các BdBKQ T_{2g}, T_{1u} có thể tổ hợp thành các MO–π được tóm tắt trong bảng dưới đây:

Các AO của nguyên tử trung tâm và các orbital đối xứng hoá thuộc các biểu diễn T_{2g}, T_{1u}.

BdBKQ thuộc nhóm O_h	Các AO của nguyên tử trung tâm	Các orbital đối xứng hoá của các phối tử
T_{2g}	d_{xy}	$\Sigma_{xy} = 1/2[p_x(3) - p_x(4) + p_y(1) - p_y(2)]$
	d_{xz}	$\Sigma_{xz} = 1/2[p_x(5) - p_x(6) + p_z(1) - p_z(2)]$
	d_{yz}	$\Sigma_{yz} = 1/2[p_z(3) - p_z(4) + p_y(5) - p_y(6)]$
T_{1u}	p_z	$\Sigma_z = (1/2)[p_z(1) + p_z(2) + p_z(3) + p_z(4)]$
	p_y	$\Sigma_y = (1/2)[p_y(1) + p_y(2) + p_y(5) + p_y(6)]$
	p_x	$\Sigma_x = (1/2)[p_x(3) + p_x(4) + p_x(5) + p_x(6)]$

• Vì nguyên tử trung tâm không có các AO thuộc các biểu diễn T_{1g} và T_{2u} có trong Γ_π nên các tổ hợp những orbital π của các phối tử thuộc T_{1g} và T_{2u} tạo thành các MO–π không liên kết . Có 3 tổ hợp thuộc T_{1g} và 3 tổ hợp thuộc T_{2u} tạo thành 6 MO không liên kết suy biến.

• Các MO–σ được hình thành giống như trường hợp phân tử $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ đã được xét ở trên. Dưới đây ta chỉ xét các MO–π.

Sự tổ hợp mỗi AO d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, p_x, p_y, p_z của ion trung tâm với một orbital đối xứng hoá tương ứng được một MO–π liên kết và một MO–π phản liên kết.

Đối với BdBKQ T_{2g} ta thu được 3 MO liên kết và 3 MO phản liên kết:

$\psi_1(T_{2g}) = \pi_{xy} = c_9 d_{xy} + c_{10}\Sigma_{xy}$ $\quad\quad \psi_1^*(T_{2g}) = \pi_{xy}^* = c_9' d_{xy} - c_{10}'\Sigma_{xy}$

$\psi_2(T_{2g}) = \pi_{xz} = c_9 d_{xz} + c_{10}\Sigma_{xz}$ $\quad\quad \psi_2^*(T_{2g}) = \pi_{xz}^* = c_9' d_{xz} - c_{10}'\Sigma_{xz}$

$\psi_3(T_{2g}) = \pi_{yz} = c_9 d_{yz} + c_{10}\Sigma_{yz}$ $\quad\quad \psi_3^*(T_{2g}) = \pi_{yz}^* = c_9' d_{yz} - c_{10}'\Sigma_{yz}$

Đối với BdBKQ T_{1u} ta có 3 MO liên kết và 3 MO phản liên kết:

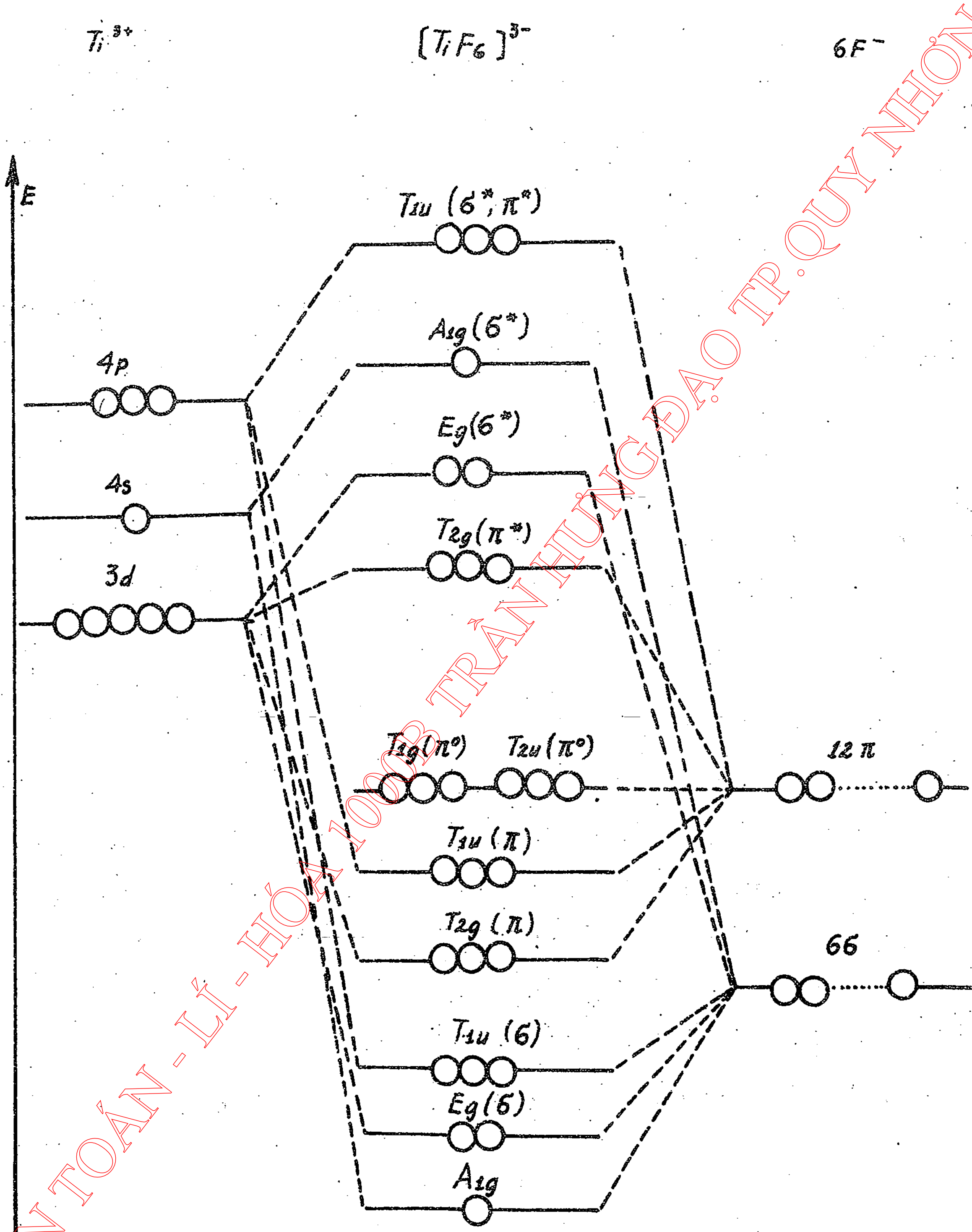
$\psi_1(T_{1u}) = \pi_x = c_{11}p_x + c_{12}\Sigma_x$ $\quad\quad \psi_1^*(T_{1u}) = \pi_x^* = c_{11}'p_x - c_{12}'\Sigma_x$

$\psi_2(T_{1u}) = \pi_y = c_{11}p_y + c_{12}\Sigma_y$ $\quad\quad \psi_2^*(T_{1u}) = \pi_y^* = c_{11}'p_y - c_{12}'\Sigma_y$

$\psi_3(T_{1u}) = \pi_z = c_{11}p_z + c_{12}\Sigma_z$ $\quad\quad \psi_3^*(T_{1u}) = \pi_z^* = c_{11}'p_z - c_{12}'\Sigma_z$

• Trong số các AO nói trên của nguyên tử trung tâm thì các orbital p_x, p_y, p_z đã tham gia hình thành các MO–σ. Về nguyên tắc, các AO này vẫn có thể tham gia hình thành các MO–π. Tuy nhiên, tác dụng liên kết của các MO này thường rất yếu và trong nhiều trường hợp thường không được xét.

• Hình IX-9 là giản đồ năng lượng các MO của phân tử $[TiF_6]^{3-}$



Hình IX-9. *Giản đồ năng lượng các MO–σ và các MO–π trong phân tử $[TiF_6]^{3-}$*

§3. ĐỐI XỨNG PHÂN TỬ VÀ CÁC MO

• Như đã nói ở trên, từ tính đối xứng của phân tử người ta có thể đơn giản hoá phương pháp giải các bài toán phức tạp về phân tử.

• Một cách cụ thể ta xét bài toán xác định các MO_π và các mức năng lượng tương ứng đối với hệ điện tử π không định cư trong phân tử benzen bằng phương pháp Hückel.

• Như ta đã biết, các MO–π trong phân tử benzen được thành lập từ sự tổ hợp tuyến tính các orbital p_π của 6 nguyên tử $C(p_1....p_6)$. Sự tổ hợp 6 AO cho 6 MO:

$$\psi_i = c_{i1}p_1 + c_{i2}p_2 + c_{i3}p_3 + c_{i4}p_4 + c_{i5}p_5 + c_{i6}p_6 \quad (i = 1...6)$$

Đối với mỗi MO_i ta cần xác định các hệ số tổ hợp $c_{i1}... c_{i6}$ và mức năng lượng E_i tương ứng.

• Trên cơ sở của phép tính biến phân ta có hệ phương trình thế kỉ:

$$(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + ... + (H_{16} - ES_{16})c_6 = 0$$

$$(H_{21} - ES_{21})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + ... + (H_{26} - ES_{26})c_6 = 0$$

$$...$$

$$(H_{61} - ES_{61})c_1 + (H_{62} - ES_{62})c_2 + ... + (H_{66} - ES_{66})c_6 = 0$$

• Áp dụng các quy tắc gần đúng Hückel hệ phương trình trên có dạng:

$$(\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + \beta c_6 = 0$$

$$\beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \qquad (2)$$

$$......................$$

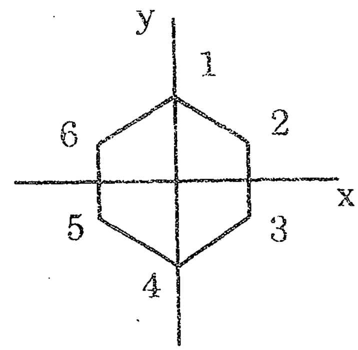
$$\beta c_1 + \beta c_5 + (\alpha - E)c_6 = 0$$

• Hệ phương trình này chỉ có nghiệm khác không khi định thức thế kỉ $\Delta = 0$

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \quad (3)$$

Khai triển định thức này ta được phương trình đại số bậc 6 đối với E. Như ta đã biết, với phương trình đại số bậc cao hơn 4, việc giải phương trình là một bài toán rất khó trong toán học ứng dụng. Dưới đây ta lợi dụng tính đối xứng và tính phản xứng của các MO để giải bài toán này. Một cách đơn giản, ta gọi S_x, S_y là tính đối xứng và A_x, A_y là tính phản xứng của các MO đối với các mặt phẳng qua các trục x và y, thẳng góc với mặt phẳng phân tử. Ta ghi lại 2 phương trình đầu của (1) vì trong phần sau cần sử dụng.

$$\boxed{\begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + \beta c_6 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \end{aligned}} \quad (I)$$



1. Trước hết ta cần xét tổ hợp S_x và S_y.

Đối với S_x ta có: $c_2 = c_3$; $c_1 = c_4$; $c_5 = c_6$

Đối với S_y ta có: $c_2 = c_6$; $c_3 = c_5$

Từ đó ta có: $c_1 = c_4$; $c_2 = c_3 = c_5 = c_6$ (a)

Đưa vào (I) ta có:

$$\left.\begin{aligned} (\alpha - E)c_1 + 2\beta c_2 = 0 \quad (1) \\ \beta c_1 + (\alpha - E + \beta)c_2 = 0 \quad (2) \end{aligned}\right| \text{(II)}$$

Từ (II) chia 2 cho 1 ta được:

$$\frac{\beta}{\alpha - E} = \frac{\alpha - E + \beta}{2\beta} \rightarrow 2\frac{\beta}{(\alpha - E)} = \frac{\alpha - E}{\beta} + 1$$

Đặt $\dfrac{\alpha - E}{\beta} = x$ ta có:

$\frac{2}{x} = x + 1 \rightarrow x^2 + x - 2 = 0$, nghiệm là $x = -2$, $x = 1$

Với $x = -2$ ta có $E_1 = \alpha + 2\beta$

Thế E_1 vào (2) của (II) ta được: $\beta c_1 + [\alpha - \alpha - 2\beta + \beta]c_2 = 0$ hay $\beta c_1 = \beta c_2$. Từ đó ta có: $c_1 = c_2$, kết hợp với (a) ta có:

$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6.$$

Cuối cùng ta có: $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6)$

($\frac{1}{\sqrt{6}}$ là hệ số chuẩn hoá).

Với $x = 1$ ta có $E_2 = \alpha - \beta$. Thế E_2 vào 2 của (II) ta có:

$\beta c_1 + (\alpha - \alpha + \beta + \beta)c_2 = 0$ hay $\beta c_1 = -2\beta c_2$ hay $c_1 = -2c_2$, kết hợp với (a) ta có: $c_1 = -2c_2 = -2c_3 = c_4 = -2c_5 = -2c_6$

Cuối cùng ta có:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - 1/2p_2 - 1/2p_3 + 1/2p_4 - 1/2p_5 - 1/2p_6)$$

Như vậy, chỉ cần giải phương trình bậc 2 ta đã thu được hai MO với 2 giá trị năng lượng E_1, E_2 tương ứng.

2. Xét tổ hợp A_x, A_y

Đối với A_x ta có (hình vẽ): $c_2 = -c_3$; $c_1 = -c_4$, $c_6 = -c_5$

với A_y ta có: $c_1 = -c_1 = 0$; $c_4 = -c_4 = 0$, $c_2 = -c_6$, $c_3 = -c_5$

Từ đó ta có ($c_1 = c_4 = 0$), $c_2 = -c_3 = c_5 = -c_6$

Như vậy ta được: $\psi_3 = (1/2)(p_2 - p_3 + p_5 - p_6)$

Từ (2) của (I) ta có: (vì $c_1 = 0$, $c_2 = -c_3$): $(\alpha - E)c_2 = \beta c_2 \rightarrow E_3 = \alpha - \beta$

3. Xét tổ hợp S_x, A_y

Đối với S_x ta có: $c_2 = c_3$, $c_1 = c_4$, $c_6 = c_5$

với A_y ta có: $c_1 = -c_1 = 0$, $c_4 = -c_4 = 0$; $c_2 = -c_6$; $c_3 = -c_5$

Tóm lại ta có: $c_2 = -c_6 = -c_5 = c_3$

Như vậy ta được: $\psi_4 = (1/2)(p_2 + p_3 - p_5 - p_6)$

vì $c_1 = 0$, $c_2 \neq c_3$ nên từ (2) của (I) ta có: $(\alpha - E)c_2 = -\beta c$

Do đó: $E_4 = \alpha + \beta$

4. Xét tổ hợp A_x, S_y

Với A_x ta có: $c_2 = -c_3$; $c_1 = -c_4$; $c_6 = -c_5$

Với S_y ta có: $c_2 = c_6$; $c_3 = c_5$

Rút lại ta có: $c_1 = -c_4$; $c_2 = -c_3 = -c_5 = c_6$

Thay $c_6 = c_2$, $c_3 = -c_2$ vào (I) ta có:

$$\left.\begin{aligned} &(\alpha - E)c_1 + 2\beta c_2 = 0 \ (1) \\ &\beta c_1 + (\alpha - E - \beta)c_2 = 0 \ (2) \end{aligned}\right| \text{(III)}$$

Chia (2) cho (1): $\dfrac{\beta}{\alpha - E} = \dfrac{\alpha - E - \beta}{2\beta} \rightarrow 2\left(\dfrac{\beta}{\alpha - E}\right) = \dfrac{\alpha - E}{\beta} - 1$

Đặt $\dfrac{\alpha - E}{\beta}$ ta có: $\dfrac{2}{x} = x - 1 \rightarrow x^2 - x - 2 = 0$ nghiệm là $x = 2$, $x = -1$

Với $x = 2$ ta có: $\alpha - E = 2\beta \rightarrow E_5 = \alpha - 2\beta$

Thay E_5 vào (2) của (III)

$$\beta c_1 + (\alpha - \alpha + 2\beta - \beta)c_2 = 0 \rightarrow \beta c_1 + \beta c_2 = 0 \rightarrow c_1 = c_2$$

Rút lại là: $c_1 = -c_2 = c_3 = -c_4 = c_5 = -c_6$

Cuối cùng ta được: $\psi_5 = \dfrac{1}{\sqrt{6}}(p_1 - p_2 + p_3 - p_4 + p_5 - p_6)$

Với $x = -1$ ta có: $\alpha - E = -\beta$ hay $E_6 = \alpha + \beta$

Thay E_6 vào (2) của (III)

$$\beta c_1 + (\alpha - \alpha - \beta - \beta)c_2 = 0 \rightarrow \beta c_1 - 2\beta c_2 = 0 \rightarrow c_1 = 2c_2$$

Tóm lại ta có: $c_1 = 2c_2 = -2c_3 = -c_4 = -2c_5 = 2c_6$

Cuối cùng ta có:

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_1 + 1/2p_2 - 1/2p_3 - p_4 - 1/2p_5 + 1/2p_6)$$

Tóm tắt kết quả:

(Xếp các mức năng lượng từ thấp lên cao, sử dụng các kí hiệu π để chỉ các MO_π).

$$\psi_5 = \pi_6^* = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_1 - p_2 + p_3 - p_4 + p_5 - p_6) \qquad E = \alpha - 2\beta$$

$$\psi_2 = \pi_5^* = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_1 - 1/2p_2 - 1/2p_3 + p_4 - 1/2p_5 - 1/2p_6) \qquad E = \alpha - \beta$$

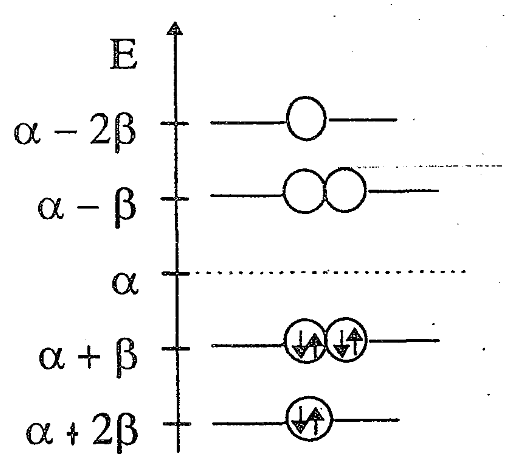
$$\psi_3 = \pi_4^* = 1/2(p_2 - p_3 + p_5 - p_6) \qquad E = \alpha - \beta$$

$$\psi_4 = \pi_3^* = 1/2(p_2 + p_3 - p_5 - p_6) \qquad E = \alpha + \beta$$

$$\psi_6 = \pi_2^* = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_1 + 1/2p_2 - 1/2p_3 - p_4 - 1/2p_5 + 1/2p_6) \qquad E = \alpha + \beta$$

$$\psi_1 = \pi_1^* = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6) \qquad E = \alpha + 2\beta$$

Giản đồ năng lượng các MO được biểu diễn trên hình IX - 10 (6 điện tử p_π được phân bố trên 3 MO có năng lượng thấp nhất. Từ đó ta có cấu hình $\pi_1^2, \pi_2^2, \pi_3^2$)



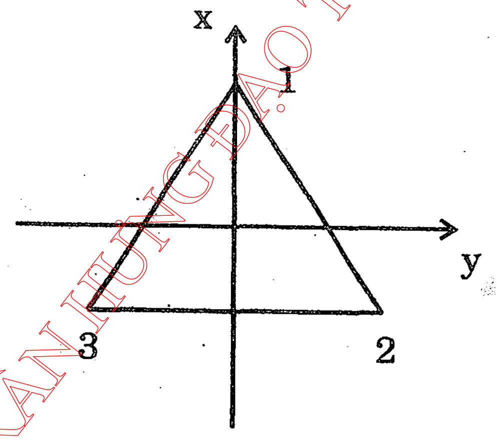
Hình IX–10. *Giản đồ năng lượng các MO_π trong benzen*

BÀI TẬP

IX. Biết rằng các orbital lai hoá sp^2 có dạng:

$$\begin{bmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \phi_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}1/\sqrt{3} & \sqrt{2/3} & 0\\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2}\\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}s\\ p_x\\ p_y\end{bmatrix}$$

Hãy xác định các orbital đối xứng hoá đối với phân tử BF_3 biết rằng mỗi nguyên tử tham gia một orbital kí hiệu là σ(σ_1, σ_2, σ_3) vào sự tạo thành các MO. Hãy viết biểu thức toán học của các MO liên kết và phản liên kết.



X. LÍ THUYẾT NHÓM VÀ CÁC PHẦN TỬ MA TRẬN

§1. VẤN ĐỀ

- Trong hoá học ta thường gặp các tích phân dạng $\int_\infty \psi_a\psi_b d\tau$ hay $\int_\infty \psi_a\hat{F}\psi_b d\tau$ trong đó ψ_a, ψ_b là các hàm sóng và $\hat{F}$ là một toán tử tự liên hợp. Tích phân thứ hai được gọi là phần tử ma trận của toán tử $\hat{F}$. Trong nhiều bài toán, tích phân thứ nhất được gọi là tích phân xen phủ.

Trên cơ sở của lí thuyết nhóm ta có thể biết trong trường hợp nào các tích phân này bằng không và trong trường hợp nào các tích phân này khác không. Điều này có liên quan đến việc giải hệ phương trình thế kỉ cũng như đến các quy tắc chọn lọc trong quang phổ.

- Trước hết ta cần nhắc lại định lí về tích trực tiếp đã nói đến ở chương VI:

- Tích trực tiếp của hai BdBKQ khác nhau của cùng một nhóm không bao giờ chứa BKQ đơn vị.

- Tích trực tiếp của một BdBKQ với chính nó ($\Gamma_i\Gamma_i$) bao giờ cũng chứa BdBKQ đơn vị và chỉ chứa một lần. Cũng cần phải nhắc lại rằng BdBKQ đơn vị còn được gọi là *biểu diễn hoàn toàn đối xứng*, được viết ở hàng đầu trong các bảng đặc biểu, trong đó tất cả các đặc biểu đều bằng 1. Do đó, hàm cơ sở cho biểu diễn này hoàn toàn bất biến trong mọi phép đối xứng.

- Liên hệ với một tích phân thông thường, tích phân của một hàm đơn giản y = f(x): $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx$ ta dễ dàng thấy rằng tích phân

này sẽ khác không khi f(x) là một hàm đối xứng (hàm chẵn): f(x) = f(-x). Điều này có nghĩa là hàm này bất biến đối với các phép đối xứng, chẳng hạn phép phản chiếu qua mặt phẳng thẳng góc với trục x và đi qua gốc toạ độ. Ta cũng dễ dàng thấy rằng tích phân trên sẽ bằng không nếu f(x) là một hàm phản xứng hay một hàm lẻ: f(x) = -f(-x)

§2. TÍCH PHÂN $\int_{\infty} \psi_a \psi_b d\tau$

(ψ_a, ψ_b là những hàm sóng)

• Vì các hàm sóng chỉ có thể là đối xứng hay phản xứng nên cũng như trường hợp nói trên, tích phân $\int \psi_a \psi_b d\tau$ chỉ khác không khi $\psi_a\psi_b$ bất biến trong mọi phép đối xứng. Gọi Γ_a là biểu diễn BKQ của ψ_a, Γ_b là BdBKQ của ψ_b thì tích trực tiếp $\Gamma_a\Gamma_b$ phải bằng hay chứa BdBKQ đơn vị. Mặt khác, theo định lí đã được nhắc lại ở trên thì tích trực tiếp này chỉ chứa BdBKQ đơn vị khi $\Gamma_a = \Gamma_b$. Điều đó có nghĩa là ψ_a và ψ_b phải thuộc cùng một BdBKQ của nhóm.

Tóm lại tích phân $\int \psi_a \psi_b d\tau$ chỉ khác không khi ψ_a và ψ_b là cơ sở cho cùng một BdBKQ. Trong trường hợp ngược lại, khi xét tích phân $\int \psi_a \psi_b d\tau$ ta có thể nói ngay tích phân này bằng 0 khi ψ_a và ψ_b thuộc hai BdBKQ khác nhau của cùng một nhóm.

§3. TÍCH PHÂN $\int \psi_a \hat{F} \psi_b d\tau$ TRONG ĐÓ $\hat{F}$ LÀ TOÁN TỬ CỦA MỘT ĐẠI LƯỢNG VÔ HƯỚNG

Trường hợp thường gặp nhất là trường hợp $\int \psi_a \hat{H} \psi_b d\tau$ trong

đó $\hat{H}$ là toán tử Hamilton.

Vì $\hat{H}$ là một biểu thức toán tử của năng lượng và năng lượng tất nhiên hoàn toàn bất biến trong mọi phép đối xứng nên $\hat{H}$ luôn luôn thuộc BdBKQ đơn vị.

Gọi Γ_a là BdBKQ của ψ_a, Γ_b là BdBKQ của ψ_b.

Vì biểu diễn của $\hat{H}$ là biểu diễn đơn vị nên tích trực tiếp $\Gamma_a\Gamma_b$ chỉ có thể chứa biểu diễn đơn vị nếu $\Gamma_a = \Gamma_b$. Điều đó có nghĩa là phần tử ma trận $\int \psi_a \hat{H} \psi_b d\tau$ chỉ khác không khi ψ_a và ψ_b thuộc cùng một BdBKQ của nhóm.

Trong trường hợp ngược lại, nếu ψ_a và ψ_b thuộc hai BdBKQ khác nhau thì tích phân nói trên bằng không.

Trong định thức thế kỉ thường gặp có dạng:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \dots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \dots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \dots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Các số hạng H_{ij} và S_{ij} sẽ chỉ khác không khi ψ_i và ψ_j thuộc cùng một BdBKQ. Từ đó, dựa vào bảng đặc biểu của nhóm cần xét người ta có thể hạ được bậc phương trình thế kỉ.

§4. TÍCH PHÂN $\int \psi_a F \psi_b d\tau$ VỚI $\hat{F}$ LÀ MỘT TOÁN TỬ VECTƠ

Ta xét trường hợp $\hat{F}$ là toán tử của vectơ mômen lưỡng cực điện. Tích phân $\int \psi^*_a \hat{\vec{\mu}} \psi_b d\tau$ có liên quan đến quy tắc chọn lọc trong quang phổ.

Như ta đã biết mômen lưỡng cực điện của một hệ (phân tử, nguyên tử) được xác định bằng hệ thức $\vec{\mu} = \sum_i e_i \vec{r}_i$ trong đó e_i là điện tích và $\vec{r}_i$ là vectơ toạ độ của hạt tích điện i (điện tử, hạt nhân). Vì $\vec{\mu}$ là một hàm của vị trí nên $\hat{\vec{\mu}} = \vec{\mu}$.

- Theo lí thuyết kinh điển thì khi một lưỡng cực điện với mômen $\vec{\mu}$ biến thiên (về độ lớn, về hướng) tuần hoàn với tần số ν thì sẽ phát ra bức xạ điện từ cùng tần số ν.

Ngược lại, khi hấp thụ bức xạ, lưỡng cực điện sẽ bị kích thích, chuyển động tuần hoàn. Vì tần số của bức xạ hấp thụ bằng tần số dao động của mômen lưỡng cực điện nên quá trình hấp thụ có tính chọn lọc.

Điều đó có nghĩa là quá trình hấp thụ bức xạ luôn luôn gắn liền với quá trình biến đổi mômen lưỡng cực điện. Trong lý thuyết kinh điển điều kiện này được diễn tả qua hệ thức:

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} \neq 0$$

- Theo lí thuyết lượng tử thì quá trình phát xạ và hấp thụ bức xạ luôn luôn gắn liền với sự thay đổi trạng thái (quay, dao động, điện tử) của nguyên tử, phân tử.

Nếu gọi ψ_a là trạng thái có năng lượng thấp, ψ_b là trạng thái có năng lượng cao thì theo CHLT quá trình hấp thụ bức xạ (đối với hệ hấp thụ) đòi hỏi điều kiện:

$$\vec{R} = \int \psi_a \hat{\vec{\mu}} \psi_b d\tau \neq 0$$

$\vec{R}$ được gọi là *phần tử ma trận của toán tử vectơ mômen lưỡng cực điện hay còn được gọi là mômen chuyển dời.*

Độ lớn của $\vec{R}$ quyết định xác suất chuyển dời (W) giữa hai trạng thái ψ_a và ψ_b và từ đó quyết định cường độ các vạch phổ. Khi R = 0, xác suất chuyển dời bằng không, người ta nói quá trình chuyển dời từ trạng thái ψ_a lên trạng thái ψ_b bị cấm, trong trường hợp R ≠ 0 người ta nói quá trình chuyển dời (giữa hai trạng thái ψ_a, ψ_b) là được phép (Đối với quá trình hấp thụ, xác suất chuyển dời $W_{ht} = u(\nu)B_{ht}$, $u(\nu)$ được gọi là *mật độ năng lượng phổ* tức là năng lượng bức xạ trong một đơn vị thể tích và một đơn vị khoảng tần số; B được gọi là hệ số chuyển dời, trong biểu thức có chứa $|R|^2$.

• Vì $\vec{r}$ là tổng các thành phần $\vec{x}, \vec{y}, \vec{z}$ nên

$$\mu = \sum_i e_i\vec{x}_i + \sum_i e_i\vec{y}_i + \sum_i e_i\vec{z}_i$$

Do đó mômen chuyển dời cũng là tổng của 3 thành phần:

$$R_x = \int \psi_a\hat{\mu}_x\psi_b d\tau \quad R_y = \int \psi_a\hat{\mu}_y\psi_b d\tau \quad R_z = \int \psi_a\hat{\mu}_z\psi_b d\tau$$

Mômen chuyển dời R chỉ khác không khi ít nhất một trong ba thành phần đó khác không.

Vì các toán tử $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$ là hàm của các toạ độ tương ứng nên dưới tác dụng của các phép đối xứng các toán tử đó biến đổi giống như các toạ độ x, y, z. Điều đó có nghĩa là trong một nhóm đối xứng xác định, các toán tử $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y, \hat{\mu}_z$ thuộc cùng một biểu diễn BKQ với các toạ độ tương ứng x, y, z.

• Nếu gọi Γ_a là BdBKQ mà ψ_a là hàm cơ sở, Γ_b là BdBKQ mà ψ_b là hàm cơ sở thì theo định lí tích trực tiếp đã nói ở trên ta dễ dàng thấy rằng:

Mỗi thành phần R_x, R_y, R_z của mômen chuyển dời $\vec{R}$ chỉ khác không khi tích trực tiếp $\Gamma_a\Gamma_b$ chứa BdBKQ của các toạ độ x, y, z tương ứng.

Đó là nội dung cơ sở của các quy tắc chọn lọc trong quang phổ học.

Một cách cụ thể, ta xét ví dụ về phân tử H_2O.

Từ bảng đặc biểu của nhóm C_{2v} ta thấy tích trực tiếp của các biểu diễn A_1 và A_2 là biểu diễn BKQ A_2 ($A_1A_2 = A_2$) và cũng từ bảng đặc biểu này ta thấy không một toạ độ nào trong các toạ độ x, y, z là cơ sở cho BdBKQ A_2. Điều đó có nghĩa là R_x, R_y, R_z đều bằng không hay R = 0. Xác suất chuyển dời giữa hai trạng thái $\psi(A_1)$ và $\psi(A_2)$ như vậy bằng không và do đó quá trình chuyển dời này là bị cấm.

Ngược lại, nếu xét khả năng chuyển dời giữa hai trạng thái $\psi(A_1)$ và $\psi(A_2)$ ta thấy $A_1B_1 = B_1$ và từ bảng đặc biểu ta thấy x là cơ sở của B_1, do đó $R_x \neq 0$ và $R \neq 0$.

Điều đó có nghĩa là quá trình chuyển dời giữa các trạng thái $\psi(A_1)$ và $\psi(B_1)$ là được phép.

- Một cách tương tự, ta dễ dàng thấy rằng quá trình chuyển dời giữa hai các trạng thái $\psi(A_1)$ và $\psi(B_2)$ là được phép ($A_1B_2 = B_2$, B_2 có y là hàm cơ sở).

- Tiếp theo, ta xét một phân tử có tâm đối xứng i. Như đã biết, đối với các nhóm có tâm đối xứng, các biểu diễn có thể là chẵn hay lẻ tuỳ theo các hàm cơ sở là đối xứng (g) hay phản xứng (u) đối với phép đảo chuyển qua tâm i.

Vì các hàm x, y, z đều là các hàm lẻ (phản xứng) nên các vectơ mômen lưỡng cực điện cũng đều thuộc về các biểu diễn lẻ. Vì tích trực tiếp giữa hai biểu diễn cùng chẵn hay cùng lẻ không thể là biểu diễn lẻ nên quá trình chuyển dời giữa hai trạng thái cùng chẵn hay cùng lẻ đều bị cấm, mômen chuyển dời đều bằng không.

$$R = \int \psi'_g \mu \psi_g d\tau = \int \psi'_u \mu \psi_u d\tau = 0$$

Từ đó trong lĩnh vực quang phổ có quy tắc chọn lọc sau:

Nếu hệ có tâm đối xứng thì chuyển dời chỉ được phép giữa các trạng thái có tính chẵn (g), lẻ (u) khác nhau, sự chuyển dời giữa hai trạng thái cùng chẵn hay cùng lẻ thì bị cấm. Quy tắc này được gọi là *quy tắc Laporte*.

Theo quy tắc này thì trong phức bát diện các nguyên tố chuyển tiếp, quá trình chuyển dời giữa hai trạng thái T_{2g} và E_g là bị cấm. Tuy nhiên, trên thực tế, ứng với bước chuyển dời trên người ta vẫn quan sát thấy có đám hấp thụ cường độ yếu. Điều đó chứng tỏ quy tắc "cấm" nói trên không có tính chính xác tuyệt đối.

Một cách định tính, đặc điểm này được giải thích bằng tác dụng nhiễu loạn của chuyển động dao động của các nguyên tử đến tính đối xứng của phân tử. Với phép gần đúng Born-Oppenheimer người ta xét riêng các chuyển động quay, chuyển động dao động và chuyển động điện tử trong phân tử. Tuy nhiên, vì đó chỉ một phép gần đúng nên ảnh hưởng của các chuyển động này đối với nhau là tất yếu.

BÀI TẬP

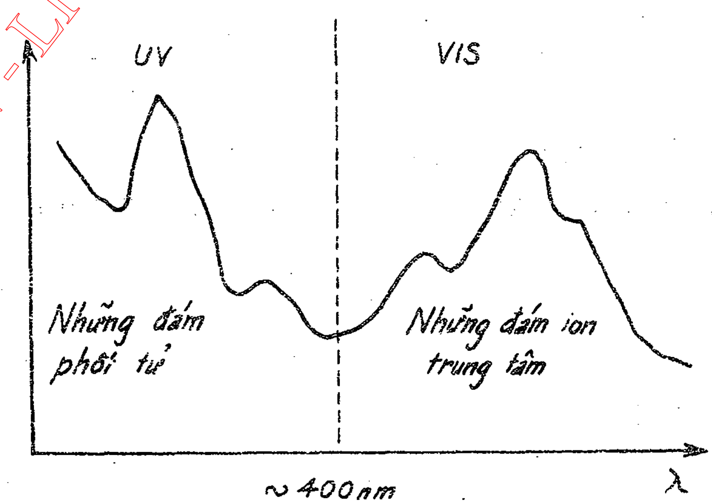
X. Xét phân tử NH_3 (C_{3v}) và phân tử CH_4 (T_d). Hãy cho biết các bước chuyển dời nào được phép, các bước chuyển dời nào bị cấm.

XI. LÍ THUYẾT NHÓM VÀ THUYẾT TRƯỜNG PHỐI TỬ VỀ PHỨC CHẤT

Lí thuyết tổng quát nhất về phức chất là thuyết MO. Những ứng dụng của lí thuyết nhóm đối với thuyết MO đã được nói đến ở chương IX. Dưới đây ta xét những ứng dụng của lí thuyết nhóm trong thuyết trường phối tử về phức chất.

§ 1. THUYẾT TRƯỜNG PHỐI TỬ

Các phức chất của các kim loại chuyển tiếp có đặc điểm là hầu hết đều có màu. Thí dụ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ có màu vàng, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có màu tím, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ có màu xanh lá cây v. v... Điều đó có nghĩa là các phân tử phức có khả năng hấp thụ bức xạ trong miền khả kiến. Một cách đại cương, phổ hấp thụ của phức kim loại chuyển tiếp có dạng như hình XI-1. Ngoài những đám hấp thụ mạnh trong miền tử ngoại UV còn có những đám hấp thụ cường độ yếu nằm trong miền khả kiến (VIS).



Hình XI-1. *Dạng đại cương phổ hấp thụ của phức kim loại chuyển tiếp*

Trong một phức, thí dụ phức $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ nếu ion kim loại chuyển tiếp (Cr^{3+}) được thay bằng một ion khác, không phải là ion kim loại chuyển tiếp, thí dụ ion Al^{3+}, thì những đám hấp thụ có cường độ lớn thuộc miền bước sóng ngắn vẫn tồn tại nhưng đám hấp thụ có cường độ yếu thuộc miền bước sóng dài thì biến mất. Điều đó có nghĩa là các đám hấp thụ ở miền bước sóng ngắn của phổ, xuất phát từ các phối tử và các đám hấp thụ ở miền bước sóng dài, xuất phát từ ion trung tâm. Vì các ion kim loại chuyển tiếp có những điện tử hoá trị d nên những đám hấp thụ trung tâm phải liên quan chặt chẽ đến những biến đổi năng lượng của các điện tử này trong phức.

Từ đó ta thấy, một cách gần đúng có thể coi một số tính chất nào đó của phức chủ yếu thuộc về ion trung tâm và một số tính chất khác thuộc về các phối tử.

Trên cơ sở đó, sự khảo sát về phân tử phức có thể xuất phát từ mô hình sau đây:

Trong phức, các điện tử có thể coi là được định cư hoặc tại ion trung tâm hoặc tại các phối tử.

Mô hình được thừa nhận này là cơ sở cho thuyết trường phối tử[1].

Liên kết trong phức là do tương tác tĩnh điện giữa ion trung tâm tích điện dương và các phối tử tích điện âm hay phân cực

---

[1] Thuyết này có 2 cách gọi - Khi chú ý đến nguồn gốc lịch sử của thuyết, người ta gọi thuyết này là thuyết trường tinh thể.

- Vì trong phân tử phức không có trường tinh thể mà chỉ có trường phối tử nên có người gọi thuyết này là thuyết trường phối tử. Để phản ánh bản chất của lí thuyết, tác giả chọn cách gọi thứ hai, hợp lí và dễ hiểu hơn.

được coi là những điện tích điểm mà điện trường của chúng ảnh hưởng đến trạng thái điện tử của ion trung tâm.

Ý thứ hai là luận điểm chính của thuyết trường phối tử.

Thuyết trường phối tử như vậy chỉ xét đến cấu tạo điện tử của ion trung tâm mà không chú ý đến cấu tạo điện tử của các phối tử. Do đó thuyết trường phối tử chỉ cho phép giải thích những tính chất của phức xuất phát từ ion trung tâm (thí dụ phổ khả kiến, từ tính của phức,...).

Dưới đây ta xét chủ yếu các phức mà hạt tạo phức là ion của các nguyên tố chuyển tiếp thuộc chu kì IV.

Cấu hình điện tử của các nguyên tố 3d

d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Ti^{3+}	V^{3+}	Cr^{3+} V^{2+}	Mn^{3+} Cr^{2+}	Fe^{3+} Mn^{2+}	Co^{3+} Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cu^+ Zn^{2+}

§2. SỰ TÁCH NĂNG LƯỢNG d TRONG TRƯỜNG PHỐI TỬ

1. Trường phối tử bát diện

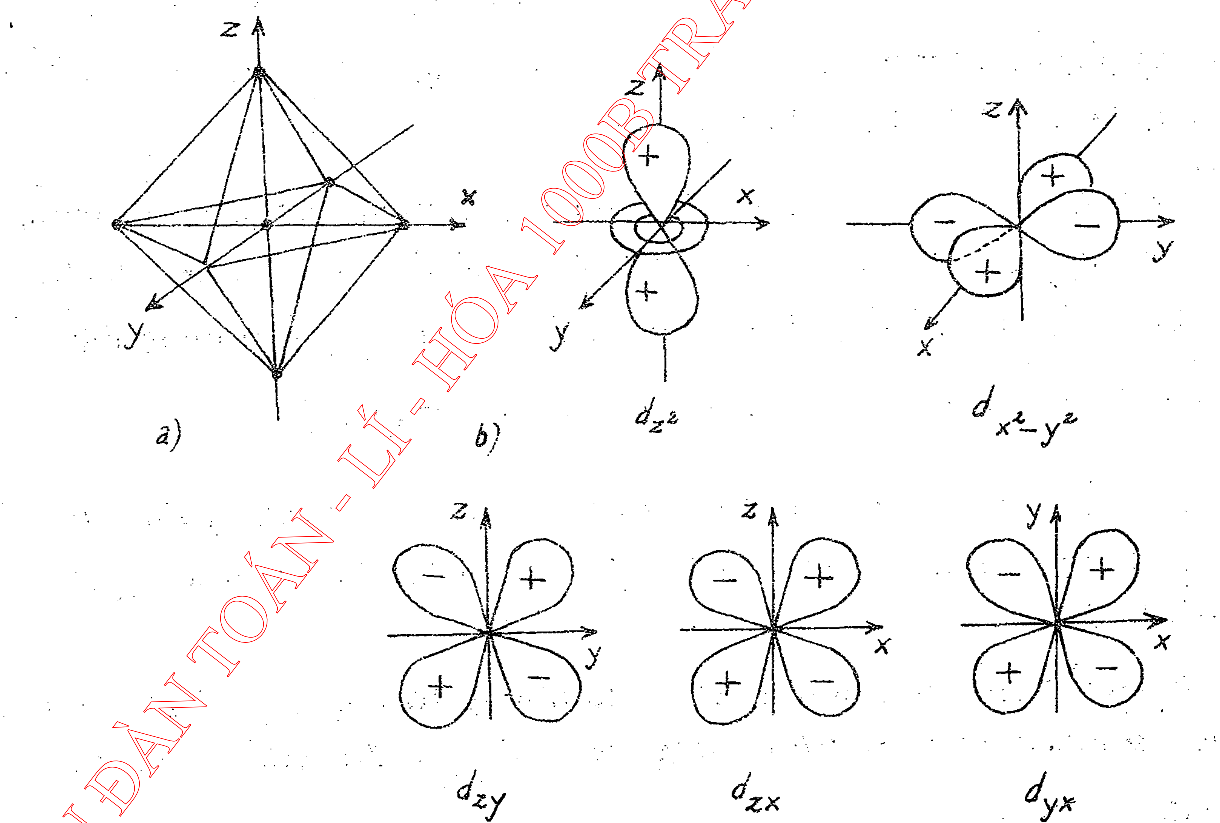
Thí dụ điển hình về phức bát diện là phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ trong đó ion Ti^{3+} có một điện tử duy nhất trên orbital 3d, các lớp và các phân lớp khác đã bão hoà điện tử.

Trong ion Ti^{3+} tự do, điện tử hoá trị chuyển động trong trường đối xứng cầu, do đó các trạng thái d là những trạng thái đơn điện tử trong trường đối xứng cầu.

Trong phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ tình hình sẽ khác. Ở đây ion Ti^{3+} được bao quanh bởi 6 phân tử H_2O phân bố trên 6 đỉnh của một bát diện đều. Do đó ngoài trường tĩnh điện Coulomb tạo bởi hạt nhân

nguyên tử và các điện tử trên các lớp và các phân lớp bão hoà (được gọi là "thân" nguyên tử) còn có điện trường tạo bởi 6 lưỡng cực điện (phân tử H_2O) tác dụng lên điện tử. Thay thế cho trường đối xứng cầu ta có trường bát diện. Do đó, những hàm d không còn là những hàm đơn điện tử đối với ion phức. Một cách gần đúng ta có thể thành lập các hàm đơn điện tử ứng với trường đối xứng bát diện từ sự tổ hợp tuyến tính các hàm d. Tất nhiên, không giống như trường hợp đối xứng cầu, những trạng thái đơn điện tử trong một phức bát diện không thể cũng được đặc trưng bằng các số lượng tử l và m mà phải được phân loại phù hợp với tính đối xứng của trường bát diện.

Một cách định tính người ta có thể coi các orbital mới này là các orbital d bị nhiễu loạn bởi trường phối tử.



Hình XI-2. *Phức bát diện và các orbital d.*

Như ta đã biết, các orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ có trục trùng với các trục của hệ thống toạ độ, trong khi đó, trục của các orbital d_{zy}, d_{zx}, d_{yx} trùng với các đường phân giác của các góc tạo bởi các trục toạ độ tương ứng.

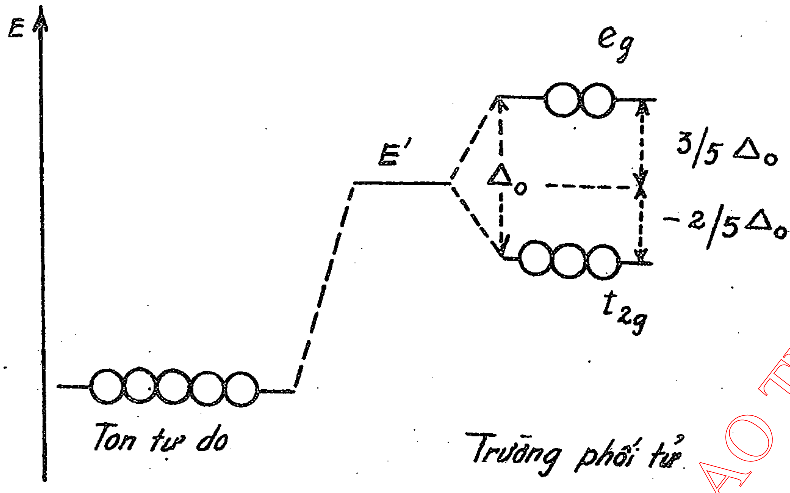
Ta cũng đã biết trong nguyên tử tự do, các orbital d là các orbital suy biến, cả 5 orbital đều có cùng mức năng lượng như nhau. Vì trong phức, các phối tử là những ion âm hay là những phân tử phân cực (lưỡng cực) mà cực âm hướng về ion trung tâm dương nên trong một phức bát diện, một điện tử trên orbital d_{z^2} hay $d_{x^2-y^2}$ sẽ chịu tác dụng đẩy của các phối tử mạnh hơn là khi điện tử trên các orbital d_{zy}, d_{zx} hay d_{yx}. Vì năng lượng đẩy tĩnh điện giữa các phối tử và điện tử trên orbital d_{zy}, d_{zx} hoặc d_{yx} nhỏ hơn năng lượng đẩy tĩnh điện giữa các phối tử và điện tử trên orbital d_{z^2} hay $d_{x^2-y^2}$ nên trong trường hợp phối tử bát diện, năng lượng của điện tử ở trạng thái d_{zy}, d_{zx}, d_{yx} thấp hơn năng lượng của điện tử ở trạng thái d_{z^2} hay $d_{x^2-y^2}$.

Từ hình vẽ ta dễ dàng thấy rằng trong một trường bát diện, ba trạng thái d_{zy}, d_{zx}, d_{yx} là hoàn toàn đẳng giá và orbital d_{z^2} có thể được coi như là hình thành từ sự tổ hợp hai orbital $d_{z^2-x^2}$ và $d_{z^2-y^2}$ nên cũng đẳng giá với orbital $d_{x^2-y^2}$. Trên cơ sở đó ta có kết quả:

Trong một trường phối tử bát diện, mức d của ion tự do được tách thành hai mức được gọi là e_g suy biến hai lần và mức t_{2g} suy biến ba lần.

Những trạng thái mới e_g và t_{2g} là những tổ hợp tuyến tính của các orbital nguyên tử tương ứng (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ đối với e_g; d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} đối với t_{2g}).

Hình XI-3 biểu diễn sự tách mức d trong trường phối tử bát diện.



Hình XI - 3. *Sự tách mức năng lượng d trong trường phối tử bát diện.*

Vì trường phối tử có tác dụng làm yếu ảnh hưởng của trường nguyên tử nên trong phức, điện tử liên kết với hạt nhân yếu hơn là trong trường phối tử. Do đó trong phức, năng lượng của mọi điện tử đều tăng. Ta giả dụ nếu trường phối tử có đối xứng cầu như trường nguyên tử thì năng lượng của các điện tử đều tăng như nhau. Ta gọi E'là mức năng lượng giả định đó. Hiệu hai mức năng lượng được tách riêng gọi là năng lượng tách hay thông số cường độ trường và được kí hiệu là Δ. Đối với phức bát diện (Octaedre) ta có $\Delta_o = E(e_g) - E(t_{2g})$. Nếu gọi E'là mức 0 thì theo quy tắc trọng tâm: $2E(e_g) + 3E(t_{2g}) = 0$ ta có: $E(e_g) = +3/5\Delta_o$ và $E(t_{2g}) = -2/5\Delta_o$

Ion Ti^{3+} có 1 điện tử d, trong phức, điện tử này chiếm cứ mức năng lượng thấp tức là mức t_{2g}. Khi hấp thụ năng lượng bức xạ, điện tử sẽ chuyển từ trạng thái t_{2g} lên mức e_g. Màu tím của $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ là do quá trình hấp thụ bức xạ đó. Thuyết trường phối tử như vậy đã cho phép ta giải thích nguyên nhân xuất hiện phổ khả kiến của phức.

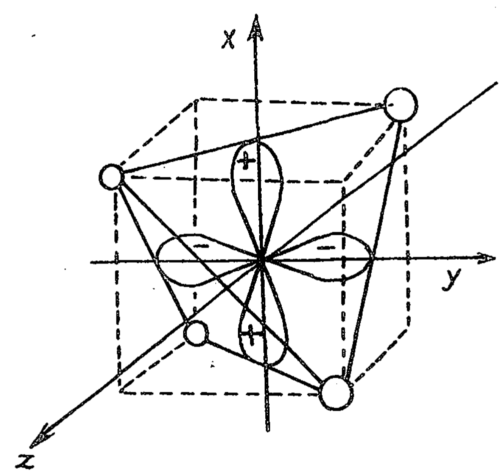
Vị trí tương đối của các trạng thái trong phức phụ thuộc vào độ lớn của Δ. Theo thuyết trường phối tử, sự tách mức d trong phức là

do cường độ của trường phối tử quyết định và do đó Δ là một hàm của khoảng cách: ion trung tâm - phối tử và của điện tích hay mômen lưỡng cực của các phối tử. Tuy nhiên, đối với phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ chẳng hạn, sự tính toán lý thuyết cho giá trị $\Delta = 17600cm^{-1}$ trong khi đó từ quang phổ nghiệm giá trị bằng $20300cm^{-1}$ (vì Δ được xác định bằng phương pháp phổ nên thường được biểu thị ra cm^{-1}, đơn vị của số sóng $\bar{\nu}$, vì $E = hc\bar{\nu}$ nên $1cm^{-1}$ ứng với $E = 1{,}24.10^{-4}eV$). Điều đó cho ta thấy rõ tính hạn chế của thuyết này. Ngoài trường tĩnh điện, giá trị của Δ còn phụ thuộc vào tương tác giữa hệ điện tử của ion trung tâm và hệ điện tử của các phối tử.

2. Trường phối tử tứ diện

Tiếp theo ta xét sự tách mức năng lượng d của ion trung tâm trong một phức tứ diện (các phối tử nằm tại bốn đỉnh của một tứ diện đều mà tâm là ion trung tâm).

Khi xét sự định hướng không gian của các orbital d trong một trường tứ diện ta dễ dàng thấy là, ngược lại với trường hợp phức bát diện, các orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} lại hướng thẳng vào các phối tử và do đó, trong trường phối tử tứ diện, khi điện tử ở trong các trạng thái trên sẽ bị ảnh hưởng của các phối tử nhiều hơn khi ở trên một trong các orbital d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$. Điều đó có nghĩa là khi ở trên các orbital d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} điện tử có năng lượng lớn hơn là khi ở trên các orbital d_{z^2} hay $d_{x^2-y^2}$.

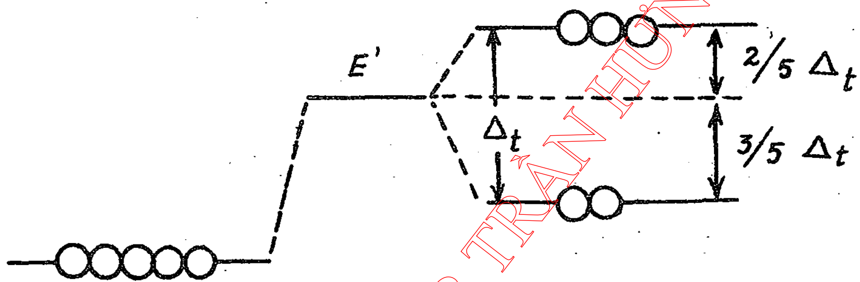


Hình XI-4. *Orbital* $d_{x^2-y^2}$ *trong trường phối tử tứ diện*

Ứng với các biểu diễn trong nhóm T_d, mức năng lượng cao được gọi là t_2 và mức năng lượng thấp được gọi là e. (Nhóm T_d không có tâm đối xứng nên các mức trên không có chỉ số g hay u). Từ đó ta có kết quả:

Trong trường phối tử tứ diện mức năng lượng d của ion trung tâm được tách ra thành hai mức: t_2 suy biến 3 lần và e suy biến 2 lần.

Sự tách mức năng lượng d trong phức tứ diện được trình bày trên hình XI-5.



Hình XI-5. *Sự tách mức năng lượng d trong trường tứ diện*

Như đã nói ở trên, theo thuyết trường phối tử thì giá trị của năng lượng tách Δ phụ thuộc vào bản chất của các phối tử, vào độ dài liên kết: phối tử - ion trung tâm và vào tính đối xứng của trường phối tử. Nếu các ion tạo phức, các phối tử và độ dài liên kết trong hai phức bát diện và tứ diện đều như nhau thì giá trị của Δ đối với phức tứ diện bằng 4/9 giá trị của Δ đối với phức bát diện.

$$\Delta_t = 4/9\Delta_o$$

3. Trường phối tử bát diện biến dạng và trường phối tử vuông phẳng.

Như ta đã biết, trong một phức bát diện hay tứ diện đều, trạng thái d (suy biến 5 lần) của ion trung tâm được tách thành 2 mức (một mức suy biến 3 lần và một mức suy biến 2 lần). Trong những

trường phối tử có tính đối xứng thấp hơn thì các mức suy biến trên còn được tách thêm thành các mức khác nhau và sự suy biến của trạng thái d sẽ hoàn toàn mất đi trong một trường có đối xứng tà phương hay có đối xứng thấp hơn.

◉ Tiếp theo, ta xét sự tách mức năng lượng d trong một phức bát diện biến dạng bốn phương (tétragonal) và trong phức vuông phẳng.

◉ Ta xuất phát từ một phức bát diện ML_6. Khi khoảng cách của hai phối tử trên trục z thay đổi ta sẽ có một bát diện biến dạng và sự biến dạng này được gọi là sự biến dạng bốn phương. Trong phức bát diện biến dạng bốn phương bậc suy biến của cả hai mức e_g và t_{2g} đều giảm.

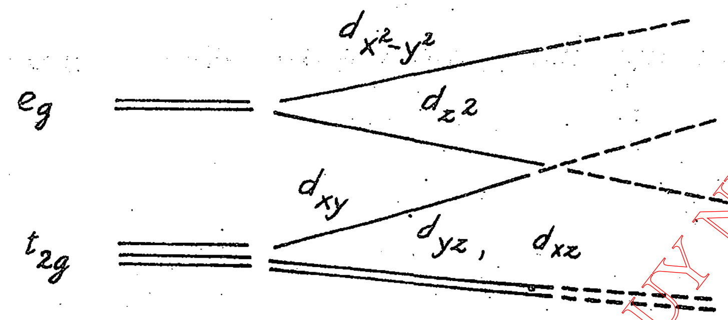
◉ Trước hết ta xét sự tách các mức năng lượng trên trong trường hợp khoảng cách của hai phối tử trên trục z đến ion trung tâm lớn hơn là khoảng cách của 4 phối tử khác nằm trong mặt phẳng xy (bát diện kéo dài).

Trước hết, vì sự tăng khoảng cách này có ảnh hưởng trực tiếp đến điện tử trên orbital d_{z^2} hơn là đối với điện tử trên orbital $d_{x^2-y^2}$ nên orbital d_{z^2} trở nên bền vững hơn là orbital $d_{x^2-y^2}$ nghĩa là có sự mất suy biến hoàn toàn của mức e_g.

Ngoài ra, khi khoảng cách của các phối tử trên trục z tăng thì chỉ còn hai orbital d_{yz}, d_{xz} tương đương với nhau và hai orbital này trở nên bền vững hơn orbital d_{xy} vì hiệu ứng đẩy của các phối tử trên trục z đối với điện tử trên orbital này trực tiếp hơn là đối với điện tử trên orbital d_{xy}.

Hình XI-6 trình bày giản đồ năng lượng của sự tách các mức e_g và t_{2g} khi sự biến dạng tăng do sự tăng khoảng cách của hai phối tử trên trục z đối với ion trung tâm.

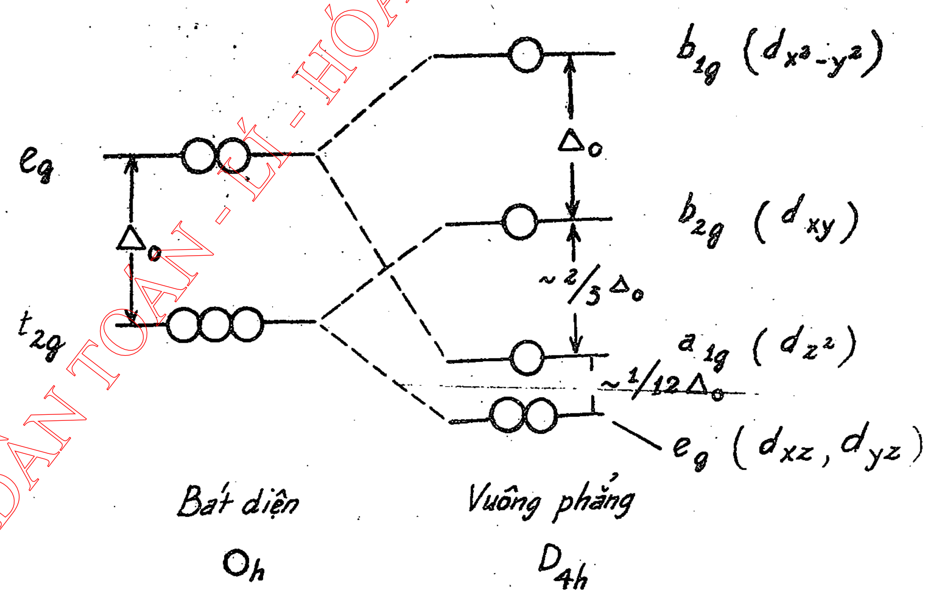
• Đối với trường hợp mà hai phối tử trên trục z đứng gần ion trung tâm hơn 4 phối tử khác (bát diện bẹt) ta dễ dàng thấy rằng năng lượng tương đối của các thành phần được tách có sự biến thiên ngược lại (đường $d_{x^2-y^2}$ và d_{xy} đi xuống, đường d_{z^2}, d_{yz} và d_{xz} đi lên).



Hình XI-6. *Giản đồ biến thiên năng lượng các mức e_g, t_{2g} đối với bát diện kéo dài*

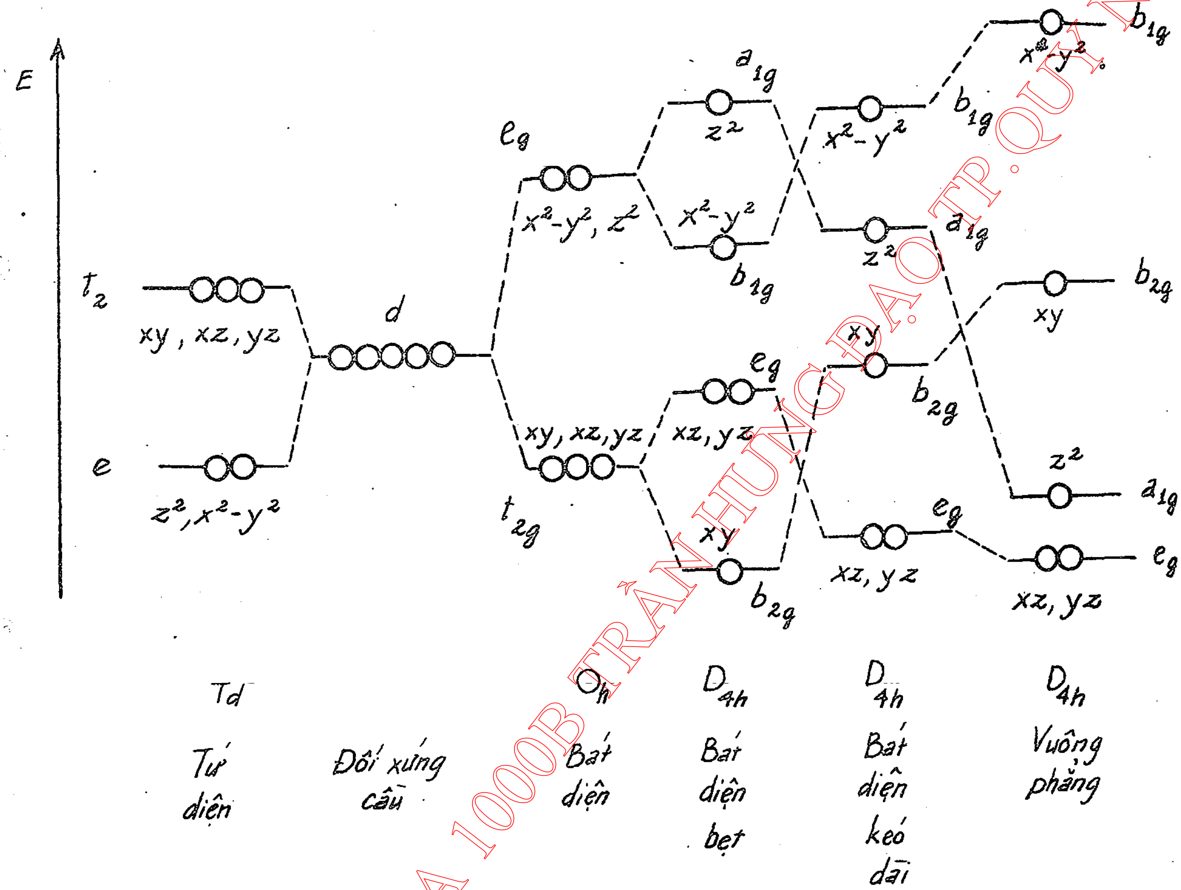
• Trong trường hợp giới hạn, khi hai phối tử trên trục z tách hoàn toàn khỏi phức, ta sẽ có phức vuông phẳng. Tuỳ thuộc vào bản chất của ion trung tâm và các phối tử, đối với phức vuông phẳng, có trường hợp (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}) mức d_{z^2} thấp hơn mức d_{xy} và gần sát với mức suy biến (d_{xz}, d_{yz}) có trường hợp ($PtCl_4^{2-}$) mức d_{z^2} còn thấp hơn cả mức (d_{xz}, d_{yz}).

Hình XI-7 là giản đồ năng lượng của các phức vuông phẳng mà ion trung tâm là Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}



Hình XI-7. *Giản đồ năng lượng gần đúng của các phức vuông phẳng MX_4 với $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$*

Dưới đây là giản đồ tổng hợp trình bày sự tách mức năng lượng d trong một số trường phối tử quan trọng.



Hình IX-8. *Giản đồ tổng hợp biểu diễn sự tách các mức năng lượng d trong một số trường phối tử.*

4. Dãy hoá học quang phổ

Như đã nói ở trên, giá trị của năng lượng tách Δ đặc trưng cho cường độ điện trường tạo bởi các phối tử. Đối với cùng một ion trung tâm, ứng với những phối tử khác nhau ta có những giá trị của Δ khác nhau. Những tài liệu thực nghiệm cho thấy là các phối tử có thể sắp xếp thành một dãy ứng với những giá trị tăng dần của Δ. Vì Δ thường được xác định bằng phương pháp quang phổ nên dãy này gọi là *dãy hoá học quang phổ*. Đối với một số phối tử thường gặp ta có:

$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^-$

Một cách đại cương người ta gọi các phối tử đứng phía cuối của dãy là các *phối tử trường mạnh*, các phối tử đứng phía đầu của dãy là các *phối tử trường yếu*.

Dãy này được thành lập cho phức bát diện, tuy nhiên đối với các cấu hình khác, thứ tự trên hầu như không đổi (trừ một số trường hợp ngoại lệ, đặc biệt là khi kim loại trung tâm ở mức oxi hoá bất thường).

5. Định lí Jahn-Teller

Theo định lí Jahn - Teller (1937) thì *một phân tử không thẳng bất kì ở trạng thái điện tử suy biến sẽ là một hệ thống không bền vững và có khuynh hướng biến dạng. Từ đó dẫn đến sự giảm tính đối xứng của phân tử và sự tách trạng thái suy biến.*

Định lí Jahn-Teller thường được ứng dụng trong việc giải thích cấu tạo của một số kim loại chuyển tiếp.

Một cách cụ thể, ta xét ví dụ về trường hợp phức của ion Cu^{2+}. Nếu ion Cu^{2+} được giả dụ là tồn tại trong phức bát diện thì ứng với cấu hình d^9, ở orbital e_g sẽ thiếu một điện tử. Ở đây 3 điện tử có thể được phân bố theo hai cách: $(d_{z^2})^2$ $(d_{x^2-y^2})^1$ hay $(d_{z^2})^1$ $(d_{x^2-y^2})^2$. Điều đó dẫn đến sự suy biến của trạng thái cơ bản (E_g). Theo định lí Jahn-Teller thì bát diện sẽ bị biến dạng và dẫn đến sự tách trạng thái suy biến.

Nguyên nhân của sự biến dạng có thể được giải thích trên những cơ sở vật lí sau đây:

Trong trường hợp trên orbital $d_{x^2-y^2}$ có 2 điện tử và trên orbital d_{z^2} có một điện tử thì orbital z^2 có hiệu ứng chắn nhỏ hơn là các orbital khác và từ đó dẫn đến sự biến dạng của bát diện vì các phối tử trên trục z sẽ chịu một lực hút mạnh hơn là 4 phối tử còn lại.

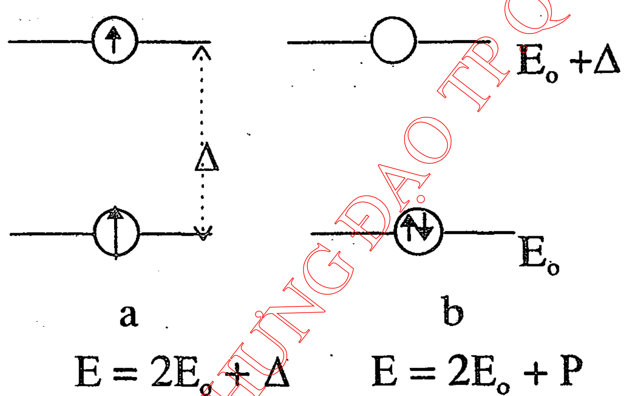
Trong trường hợp ngược lại, nếu trên orbital $d_{x^2-y^2}$ chỉ có một điện tử thì 4 phối tử trên các trục x và y sẽ liên kết với ion Cu^{2+} mạnh hơn so với hai phối tử trên trục z. Từ đó, phức có sự biến dạng theo chiều hướng ngược lại: hai phối tử trên trục z đứng cách xa ion trung tâm hơn các phối tử khác và dễ dàng tách ra khỏi phức và từ đó ta thu được một phức vuông phẳng. Trên thực tế, phức của Cu^{2+} không tồn tại dưới dạng bát diện đều mà ở dạng bát diện biến dạng (kéo dài theo trục z) và đặc biệt là có cấu tạo phẳng với số phối trí là 4.

§3. CẤU HÌNH ĐIỆN TỬ VÀ TỪ TÍNH CỦA PHỨC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP VỚI NHIỀU ĐIỆN TỬ d

• Cũng như các nguyên tử tự do khác, nếu ion trung tâm của phức có nhiều điện tử d thì trong nhiều trường hợp người ta phải xét sự tương tác giữa các điện tử. Tuy nhiên khi xét đoán nhiều tính chất của nguyên tử nhiều điện tử người ta có thể bỏ qua sự tương tác này và từ cấu hình điện tử người ta suy ra tính chất của nguyên tử hay của ion (Sự tương tác giữa các điện tử sẽ được xét trong mục tiếp theo).

• Như chúng ta đã biết, theo quy tắc Hund thứ nhất, nếu số điện tử không lớn hơn số orbital suy biến thì chúng sẽ được phân bố riêng rẽ trên các orbital này ứng với một độ bội cực đại. Ion Cr^{3+} chẳng hạn, có 3 điện tử d. Trong một phức bát diện, 3 điện tử này sẽ được phân bố trên 3 orbital: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} có mức năng lượng thấp nhất tức là các trạng thái t_{2g} (ứng với cấu hình này, phức Cr^{3+} là phức rất bền và thường hay gặp vì các điện tử được phân bố ở khoảng không gian giữa các phối tử và do đó có hiệu ứng chắn nhỏ đối với hạt nhân).

• Sở dĩ các điện tử có khuynh hướng phân bố trên các orbital khác nhau là vì giữa các điện tử có lực đẩy tương hỗ và sự ghép đôi các điện tử vào cùng một orbital đòi hỏi phải cung cấp một năng lượng. Gọi P là năng lượng phải tiêu tốn trong quá trình chuyển điện tử từ một orbital mà ở đó chỉ có một mình nó về một orbital mà ở đó đã có sẵn một điện tử. Trong một phức nếu số điện tử lớn hơn số orbital ở mức thấp (với các ion d^4, d^5, d^6, d^7 trong phức bát diện, với những ion d^3, d^4, d^5, d^6 trong phức tứ diện) thì khi xét cấu hình điện tử của phức ta phải xét tương quan giữa năng lượng tách Δ và *năng lượng ghép P*. Một cách cụ thể ta xét một ion giả định có 2 điện tử và hai orbital ứng với hai mức năng lượng E_o và $E_o + \Delta$. Ở đây có hai khả năng về sự phân bố điện tử (H.XI-9).



Hình XI-9

Trường hợp a) Năng lượng của 2 điện tử:

$$E = E_o + (E_o + \Delta) = 2E_o + \Delta$$

Trường hợp b) Năng lượng của hai điện tử

$$E = 2E_o + P$$

Vì sự phân bố điện tử sẽ được thực hiện theo khả năng nào mà hệ có năng lượng thấp hơn (vững bền hơn) nên:

nếu $2E_o + \Delta < 2E_o + P$ hay $\Delta < P$ thì ta có cấu hình a

nếu ngược lại: $2E_o + P < 2E_o + \Delta$ hay $P < \Delta$ thì ta có cấu hình b

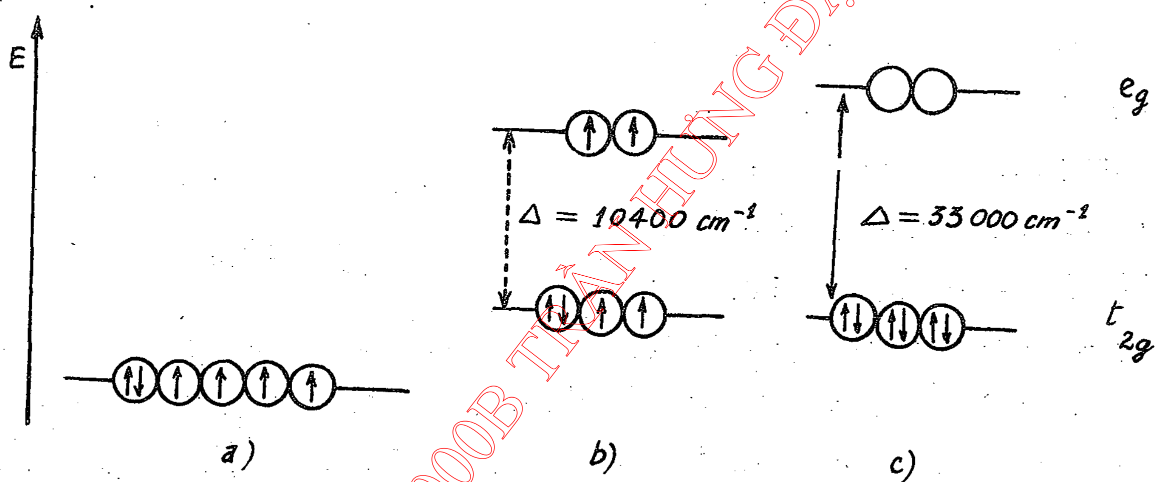
Ứng với cấu hình a ta có trạng thái spin cao: ($S = 1/2 + 1/2 = 1$)

Ứng với cấu hình b ta có trạng thái spin thấp: ($S = 1/2 - 1/2 = 0$)

Ta xét ví dụ về phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ và phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ với Δ tương ứng bằng $10400cm^{-1}$ và $33000cm^{-1}$ và P đối với Fe^{2+} bằng $17000cm^{-1}$

Hình XI-10 biểu diễn cấu hình điện tử của Fe^{2+} tự do và của hai phức trên.

Phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ vì $\Delta < P$ nên hai điện tử được phân bố trên hai orbital e_g ứng với cấu hình: $t_{2g}^4\,e_g^2$ (b)



Hình XI-10. *a. Ion Fe^{2+} tự do; b. Phức $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; c. Phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$*

Số điện tử độc thân trong trường hợp này bằng số điện tử độc thân có trong ion tự do: S = 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = 2, phức thuận từ. Cấu hình này được gọi là *cấu hình bình thường* về từ tính và trong trường hợp này có ta có *phức spin cao*. Phức này còn được gọi là *phức trường yếu*.

Phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$: vì $\Delta > P$ nên ta có cấu hình t_{2g}^6 (c). Trong trường hợp này phức có tổng spin nhỏ (S = 0), phức nghịch từ nên ta có *phức spin thấp* và cấu hình tương ứng được gọi là *cấu hình bất bình thường về từ tính*. Vì Δ lớn nên phức này còn được gọi là *phức trường mạnh*.

§4. HỆ THỐNG CÁC SỐ HẠNG VÀ PHỔ HẤP THỤ CỦA PHỨC CÁC NGUYÊN TỐ d

1. Vấn đề

Từ các giáo trình cơ bản về nguyên tử, ta đã biết, đối với nguyên tử (hay ion) nhiều điện tử, trên cơ sở của mô hình về các hạt độc lập ta thu được các trạng thái đơn điện tử và từ sự phân bố các điện tử trên các orbital ta có cấu hình điện tử của nguyên tử.

Khi chưa chú ý đến sự tương tác giữa các điện tử thì tất cả các trạng thái ứng với cùng một cấu hình điện tử có cùng mức năng lượng.

Tuy nhiên, khi xét đến sự tương tác tĩnh điện giữa các điện tử thì mức năng lượng ứng với một cấu hình điện tử xác định lại được tách ra thành các số hạng ^{2S+1}L khác nhau.

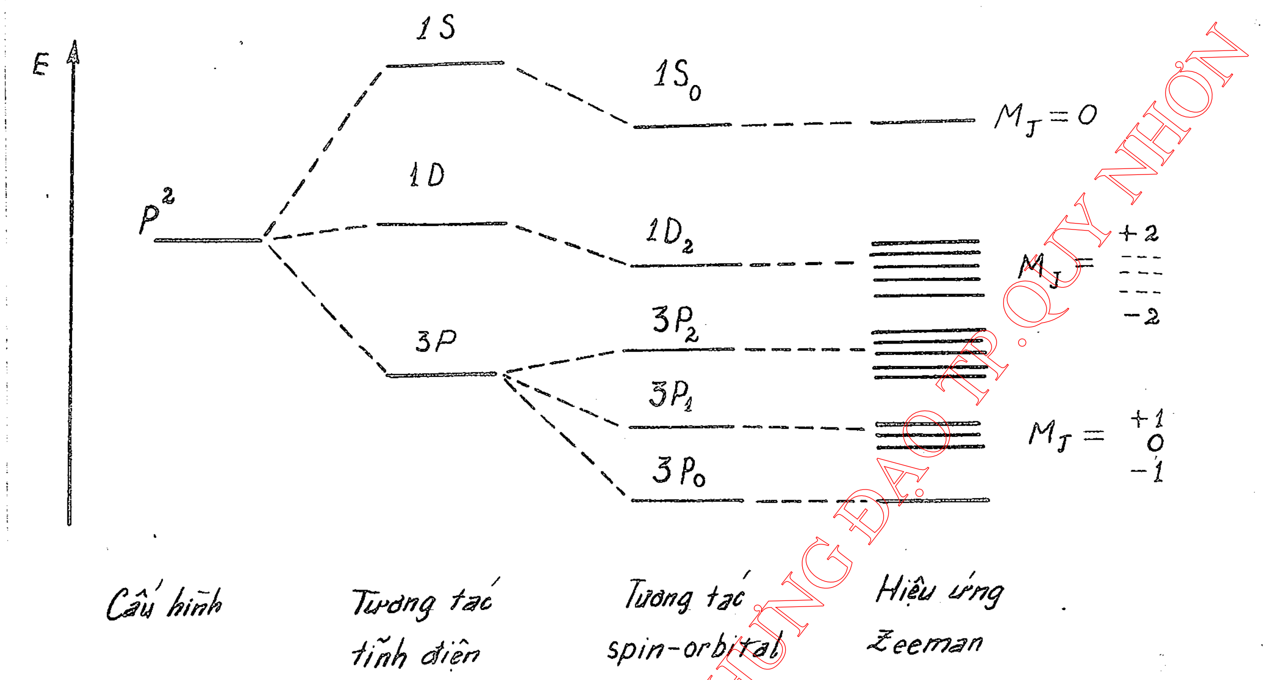
L là số lượng tử xác định mômen động lượng orbital của cả hệ điện tử và S là số lượng tử xác định mômen động lượng spin của cả hệ điện tử. 2S + 1 được gọi là độ bội của số hạng.

Ứng với các trị khác nhau của L = 0 1 2 3 4 5 6 ...

ta có các kí hiệu S P D F G H I...

Thí dụ, ứng với cấu hình p^2 ta có các số hạng ^3P, ^1D, ^1S ứng với cấu hình d^2 ta có các số hạng ^3F, ^1D, ^3P, ^1G, ^1S.

- Từ những số hạng này lại suy ra các số hạng $^{2S+1}L_J$ khi chú ý đến tương tác spin - orbital. Cuối cùng, sự suy biến hoàn toàn biến mất khi có tác dụng của một từ trường ngoài (hiệu ứng Zeeman). Ứng với cấu hình p^2 sự tách các mức năng lượng được trình bày trong hình XI-11.



Hình XI-11. *Sự tách mức năng lượng ứng với cấu hình p^2*

Ở đây, đối với phức chất ta chỉ cần xét các cấu hình d^n và các số hạng ^{2S+1}L. Các số hạng này ứng với các cấu hình d^n khác nhau được ghi trong bảng dưới đây (số hạng ứng với trạng thái cơ bản được ghi ở cuối hàng).

Bảng XI-1. Các số hạng của hệ d^n

Cấu hình	Các số hạng ^{2S+1}L
d^1	^2D;
d^2	^1S, ^1D, ^1G; ^3P, ^3F;
d^3	^2D; ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2F; ^4P, ^4F
d^4	^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F; ^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1I; ^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H; ^5D
d^5	^2D, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H; ^4P, ^4F, ^2S, ^2D, ^2F, ^2G, ^2I; ^4D, ^4G, ^6S
d^6	như d^4

d^7	như d^3
d^8	như d^2
d^9	như d^1
d^{10}	^1S

Như đã nói ở trên, các số hạng thu được là những số hạng của những nguyên tử hay những ion tự do.

Trong một phức, ví dụ phức $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (V^{3+} có cấu hình d^2) thì do tác dụng của trường phối tử, mỗi số hạng (chẳng hạn ^3P hay ^3F) lại tách ra thành một số các số hạng khác (tương tự như hiệu ứng Zeeman làm mất suy biến của các số hạng nguyên tử tự do do tác dụng của một trường ngoài).

Tương tự như các số hạng nguyên tử ^{2S+1}L nói ở trên, các số hạng này được viết dưới dạng $^{2S+1}\Gamma$, trong đó Γ là BdBKQ của nhóm tương ứng ví dụ ^1E_g, $^1T_{2g}$ (sẽ xét trong mục 3 và 4).

2. Sự tách các orbital nguyên tử trong trường phối tử

Ở XI-§2 ta đã nói đến sự tách các orbital d thành các mức e_g, t_{2g} trong trường bát diện hay e, t_2 trong trường tứ diện. Một số trường hợp này có thể xác định trực tiếp từ bảng đặc biểu (O_h hay T_d). Dưới đây, ta xét phương pháp chung xác định sự tách các trạng thái s, p, d, f, g... trong các trường phối tử khác nhau.

Để cụ thể, ta xét trường hợp phức bát diện và orbital d.

Trước hết ta cần xác định biểu diễn Γ_d mà cơ sở là tập hợp các orbital d. Muốn vậy, ta cần xác định đặc biểu ứng với từng phép đối xứng. Ở đây ta cần lưu ý hai điểm:

a) Nhóm O_h là tích trực tiếp của nhóm O và nhóm C_i {E, i}. Nhóm O như vậy là nhóm con của nhóm O_h. Nhóm O chỉ gồm các phép quay:E, $8C_3$, $6C_2'$, $6C_4$, $3C_2$. Các phép đối xứng này được ghi

ở nửa phía trái của bảng đặc biểu thuộc nhóm O_h. Nếu tổ hợp thêm phép đảo chuyển i vào các phép quay ta sẽ được các phép đối xứng khác của nhóm O_h và mặt khác, như ta đã biết cả 5 orbital d đều là hàm đối xứng đối với tâm i ($\chi_i = 1$) nên ta không cần xét mọi phép đối xứng mà chỉ cần xác định đặc biểu của các phép quay thuộc nhóm O là đủ.

b) Theo lí thuyết nhóm (xem PL) đặc biểu của phép quay một góc α được xác định bằng hệ thức:

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin\left(1 + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin(\alpha/2)}$$

Trong đó 1 là số lượng tử đặc trưng cho mômen động lượng orbital. Với hệ thức trên ta dễ dàng xác định đặc biểu của các phép đối xứng thuộc nhóm O.

Đối với phép đồng nhất E thì $\alpha = 0$, do đó theo hệ thức trên ta gặp trường hợp bất định: $\chi(E) = \frac{0}{0}$. Tuy nhiên, ta đã biết: trong ma trận biểu diễn phép đồng nhất E, các phần tử chéo đều bằng 1 và ứng với ma trận vuông cấp 5 (5 orbital d) ta có $\chi(E) = 5$

- Đối với phép C_2 ($\alpha = \pi$) ta có:

$$\chi(C_2) = \frac{\sin(5\pi/2)}{\sin(\pi/2)} = 1$$

- Đối với phép C_3 ($\alpha = 2\pi/3$) ta có:

$$\chi(C_3) = \frac{\sin(5\pi/3)}{\sin(\pi/3)} = \frac{-\sin(\pi/3)}{\sin(\pi/3)} = -1$$

- Đối với phép C_4 ($\alpha = \pi/2$) ta có:

$$\chi(C_4) = \frac{\sin(5\pi/4)}{\sin(\pi/4)} = -1$$

Xét bảng đặc biểu của nhóm O.

Bảng XI-2

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
E	2	−1	2	0	0
T_1	3	0	−1	1	−1
T_2	3	0	−1	−1	1
Γ_d	5	−1	1	−1	1

So sánh các đặc biểu tính được, thuộc biểu diễn Γ_d ghi ở cuối bảng, với các đặc biểu thuộc các biểu diễn của nhóm O ta dễ dàng thấy rằng $\Gamma_d = E + T_2$ (đối với nhóm O). Vì các orbital d đều là những hàm đối xứng đối với tâm đối xứng i và vì nhóm O_h có phép đối xứng i nên đối với nhóm O_h ta có: $\Gamma_d = E_g + T_{2g}$

Như vậy trong trường phối tử bát diện, tập hợp 5 orbital d được phân ra thành tập hợp E_g suy biến 2 lần và tập hợp T_{2g} suy biến 3 lần.

Cũng bằng phương pháp này ta có thể dễ dàng xét sự tách các mức năng lượng ứng với các orbital nguyên tử khác nhau: s, p, d, f, g... trong các trường phối tử khác nhau.

Các kết quả được ghi trong bảng dưới đây:

Bảng XI-3

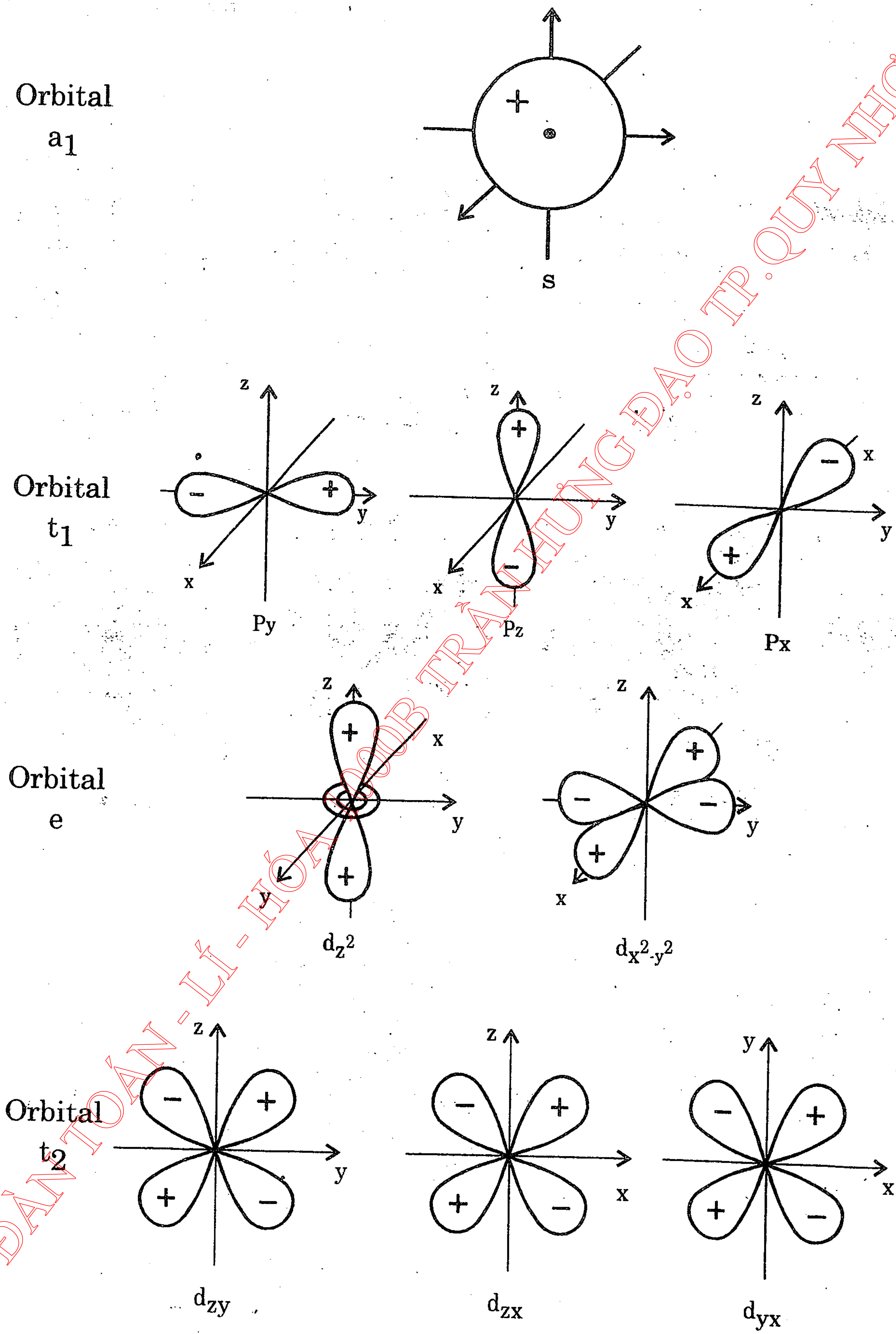
Dạng orbital nguyên tử	O_h	T_d	D_{4h}
s	a_{1g}	a_1	a_1
p	t_{1u}	t_2	$b_2 + e$
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_1 + a_2 + b_2 + 2e$
g	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + 2e$
h	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$	$a_1 + a_2 + b_1 + 2b_2 + 3e$
i	$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g}$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$	$2a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2 + 3e$

Ta lưu ý rằng:

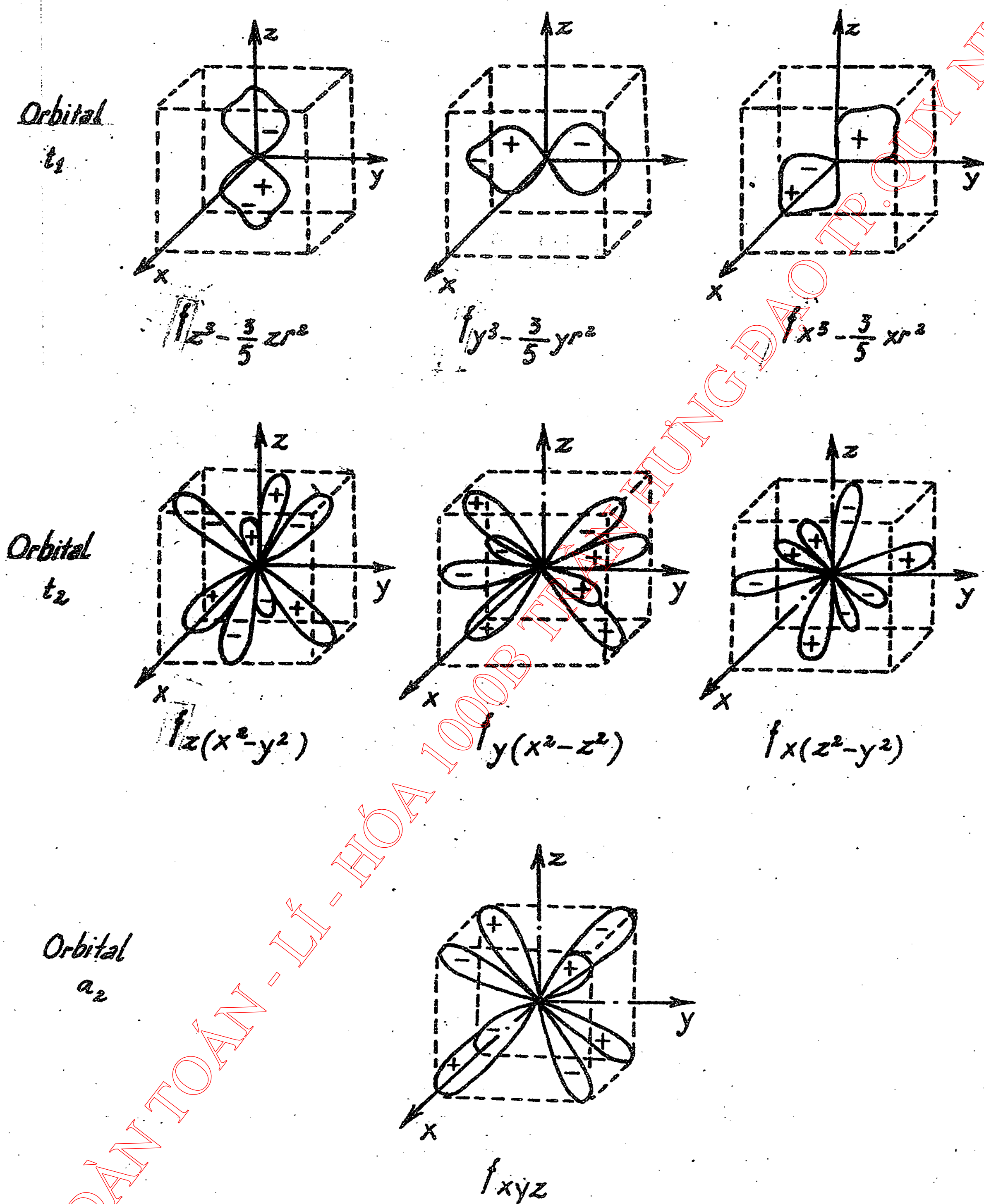
- Các trạng thái có chỉ số g hoặc u khi trường phối tử có tâm đối xứng.

- Đối với tâm đối xứng, các orbital, đặc trưng bằng số lượng tử l chẵn (s, d, g, i....), là những hàm đối xứng (g), đặc trưng bằng số lượng tử l lẻ (p, f, h) là những hàm phản xứng (u).

Sự tách các orbital s, p, d trong một trường bát diện được biểu diễn trên hình XI-12, orbital f trên hình XI-13.



Hình XI-12. *Sự tách các orbital s, p, d trong trường bát diện*



Hình XI-13. *Sự tách các orbital f trong trường tứ diện*

3. Xác định các số hạng điện tử của cấu hình d^n trong trường phối tử.

3.1. Phương pháp trường yếu

• Ta đã biết (§4 -1), khi xét đến tương tác giữa các điện tử thì từ một cấu hình, chẳng hạn d^2 (V^{3+}), của một ion tự do ta sẽ có các số hạng dạng ^{2S+1}L: ^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F. Nếu đưa ion đó vào trong một trường phối tử, chẳng hạn trường bát diện, thì mỗi số hạng đó (chẳng hạn số hạng ^1D) lại có thể được tách ra thành một số các số hạng dạng $^{2S+1}\Gamma$. Trong mục này ta xét cách xác định các số hạng đó.

• Ta cũng đã biết (§4 –2), khi xét sự tách mức d (orbital d, l = 2) trong một trường phối tử, chẳng hạn trường bát diện, ta phải xác định biểu diễn Γ_d của tập hợp 5 orbital đó.

Với sự sử dụng công thức $\chi(\alpha)=\dfrac{\sin(l+1/2)\alpha}{\sin(\alpha/2)}$ (1) ta có thể xác định đặc biểu cho các phép quay.

Một cách tương tự, ở đây khi muốn xét sự tách số hạng D (L = 2) trong một trường phối tử bát diện ta cũng phải xác định biểu diễn Γ_D của tập hợp 5 trạng thái D (m_L = –2, –1, 0, +1, +2) đó. Công thức (1) bây giờ có dạng:

$$\chi(\alpha)=\frac{\sin(L+1/2)\alpha}{\sin(\alpha/2)} \qquad (2)$$

Với công thức này ta xác định các đặc biểu của từng phép quay và từ đó xác định được biểu diễn Γ_D.

Đối với orbital d thì l = 2, đối với trạng thái D thì L = 2 nên kết quả tính $\chi(\alpha)$ trong hai trường hợp là đồng nhất và từ đó Γ_d và Γ_D thu được cũng đồng nhất.

Chính vì vậy, khi Γ_d là tổng trực tiếp của E_g và T_{2g} thì Γ_D cũng là tổng trực tiếp của E_g và T_{2g}.

Người ta thường quy ước sử dụng các chữ cái thường để kí hiệu các trạng thái đơn điện tử và chữ cái hoa để chỉ các số hạng. Vì vậy: Trong trường bát diện nếu orbital d được tách thành hai trạng thái đơn điện tử e_g và t_{2g} thì trạng thái D của ion này cũng được tách thành hai số hạng E_g và T_{2g}.

Tóm lại, *khi được đưa vào trong cùng một trường phối tử thì một orbital và một số hạng của ion tự do có cùng mômen động lượng như nhau (l = L) cũng sẽ được tách thành cùng một số mức năng lượng như nhau.*

Với quy tắc trên ta thấy, từ sự tách các mức orbital (s, p, d, f, ... bảng XI-3) người ta biết ngay các số hạng điện tử trong một trường phối tử (không cần phải tính theo công thức 2). Dưới đây là bảng so sánh sự tách các mức năng lượng orbital s, p, d... và sự tách các số hạng nguyên tử (hay ion) S, P, D... trong trường bát diện.

Bảng XI-4. So sánh sự tách các mức năng lượng orbital s, p, d.... và sự tách các số hạng S, P, D... trong trường bát diện.

Các orbital	Các mức trong phức bát diện	Các số hạng nguyên tử	Các số hạng trong phức bát diện
s(1)	a_{1g} (1)	S (1)	A_1 (1)
p(3)	t_{1u} (3)	P (3)	T_1 (3)
d(5)	e_g (2) + t_{2g} (3)	D (5)	E (2) + T_2 (3)
f (7)	a_{2u} (1) + t_{2u} (3) + t_{1u} (3)	F (7)	A_2 (1) + T_1 (3) + T_2 (3)

(Bậc suy biến ghi trong ( ) là bậc suy biến chưa xét đến spin)

Cuối cùng ta cũng cần lưu ý là: trường phối tử có tác dụng tách các số hạng nhưng không làm thay đổi độ bội 2S + 1 của các số hạng: Thí dụ số hạng ^3F tách thành $^3A_{2g}$ + $^3T_{1g}$ + $^3T_{2g}$. Dưới đây là bảng các số hạng ứng với cấu hình d^2 trong một số trường phối tử quan trọng.

Bảng XI-5. Các số hạng xuất phát từ cấu hình d^2 trong trường phối tử O_h, T_d, D_{4h}

Số hạng của ion tự do	Các số hạng trong các trường phối tử		
	O_h	T_d	D_{4h}
^1S	$^1A_{1g}$	$^1A_1$	$^1A_{1g}$
^1G	$^1A_{1g}$ $^1T_{2g}$ ^1E_g $^1T_{1g}$	$^1A_1$ $^1T_2$ ^1E $^1T_1$	$2\,^1A_{1g}$ $^1B_{2g}$ $^1A_{2g}$ $2\,^1E_g$ $^1B_{1g}$
^3P	$^3T_{1g}$	$^3T_1$	$^3A_{2g}$ ^3E_g
^1D	^1E_g $^1T_{2g}$	^1E $^1T_2$	$^1A_{1g}$ ^1E_g $^1B_{1g}$ $^1B_{2g}$
^3F	$^3A_{2g}$ $^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$	$^3A_2$ $^3T_1$ $^3T_2$	$^3A_{2g}$ $2\,^3E_g$ $^3B_{1g}$ $^3B_{2g}$

Trong bảng XI-5, vì các số hạng xuất phát từ cấu hình d (hàm đối xứng, l = 2) nên các số hạng đều có chỉ số g.

• Trên đây ta vừa xét cách xác định các số hạng của phức. Từ cấu hình điện tử ta xác định số hạng của ion tự do và sau đó mới xét sự tách các số hạng dưới tác dụng của trường phối tử. Như vậy, bằng cách này ta đã đi từ giả thiết (một cách hình thức) cho là ảnh hưởng của trường phối tử nhỏ (xét sau) so với tương tác giữa các điện tử. Do đó, phương pháp này được gọi là *phương pháp trường yếu* (điều này không có nghĩa là chỉ đối với trường phối tử yếu người ta mới áp dụng phương pháp này).

3.2. Phương pháp trường mạnh

Ta có thể xác định các số hạng của ion phức bằng con đường ngược lại: trước hết xét sự tách mức năng lượng d trong trường phối tử rồi từ cấu hình điện tử của ion trong trường phối tử người ta mới xét đến tương tác giữa các điện tử. Vì trong phương pháp này, một cách hình thức ảnh hưởng của trường phối tử được coi là lớn (xét trước) so với tương tác giữa các điện tử nên phương pháp này được gọi là *phương pháp trường mạnh*.

Một cách cụ thể ta xét ví dụ về phức bát diện mà ion trung tâm ở trạng thái tự do có cấu hình d^2(V^{3+}, Ti^{2+}). Như ta đã biết, orbital d được tách thành 2 mức là t_{2g} và e_g trong phức bát diện. Có 3 khả năng phân bố 2 điện tử trên hai mức này ứng với 3 cấu hình khác nhau: $t_{2g}^2, t_{2g}^1e_g^1, e_g^2$. Do tương tác giữa các điện tử, ứng với mỗi cấu hình trên có một số số hạng khác nhau. Ta xác định các số hạng đó:

Ứng với mỗi cấu hình ta xét tích trực tiếp các biểu diễn của các điện tử riêng lẻ.

- Với cấu hình t_{2g}^2 ta lập tích trực tiếp $T_{2g} \times T_{2g}$

Từ bảng đặc biểu của nhóm O_h ta dễ dàng thấy là:

$$T_{2g} \times T_{2g} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

- Một cách tương tự với cấu hình $t_{2g}^1 e_g^1$ ta có:

$$T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g}$$

- Với cấu hình e_g^2 ta có:

$$E_g \times E_g = A_{1g} + A_{2g} + E_g$$

Bây giờ ta còn cần phải xác định độ bội spin (2S + 1) của các số hạng.

Xét cấu hình $t_{2g}^1 e_g^1$

Trong trường hợp này, sự xác định tổng spin S của hai điện tử tương đối đơn giản. Vì mỗi orbital chỉ có một điện tử và các orbital này thuộc hai mức năng lượng khác nhau nên sự định hướng của spin không bị ràng buộc bởi nguyên lí Pauli. Spin của hai điện tử này có thể là đối song (S = 1/2 – 1/2 = 0) hay song song (S = 1/2 + 1/2 = 1) và hai khả năng này là như nhau nên ta có hai hệ số hạng đơn tuyến và tam tuyến: ${}^1T_{1g}$ ${}^1T_{2g}$ ${}^3T_{1g}$ ${}^3T_{2g}$

Xét cấu hình t_{2g}^2, e_{2g}^2

Có một số phương pháp xác định độ bội spin của các số hạng xuất phát từ các cấu hình trên cũng như các cấu hình tương tự (thí dụ, phương pháp giảm đối xứng). Ở đây ta sử dụng phương pháp tích đối xứng và tích phản xứng kết hợp với nguyên lí Pauli tổng quát. Theo lí thuyết nhóm, tích trực tiếp của BdBKQ Γ_i có chiều $n \geq 2$ với chính nó có thể phân tích thành một tổng của 2 số hạng: tích đối xứng (đx) và tích phản xứng (px)

$$\Gamma_i \times \Gamma_i = [\Gamma_i \times \Gamma_i]_{dx} + [\Gamma_i \times \Gamma_i]_{px}$$

Nếu gọi $[\chi_i^2]_{dx}(R)$ là đặc biểu của biểu diễn đối xứng $[\Gamma_i \times \Gamma_i]_{dx}$ đối với phép đối xứng (R) thì đặc biểu này tính theo hệ thức:

$$[\chi_i^2]_{dx}(R) = 1/2[\chi_i^2(R) + \chi_i(R^2)]$$

Đối với tích phản xứng ta có:

$$[\chi_i^2]_{px}(R) = 1/2[\chi_i^2(R) + \chi_i(R^2)]$$

(Cần lưu ý là nếu $R = C_2$ thì $R^2 = C_2^2 = E$, nếu $R = C_4$ thì $R^2 = C_4^2 = C_2$...)

Xét bảng đặc biểu của nhóm O (bảng XI-2) ta có:

Đối với E và $3C_2$ ta có:

$$[\chi_E^2]_{dx} = \frac{2^2+2}{2} = 3 \text{ và } [\chi_E^2]_{px} = \frac{2^2-2}{2} = 1$$

Đối với $8C_3$ ta có:

$$[\chi_E^2]_{dx} = \frac{(-1)^2+(-1)}{2} = 0 \text{ và } [\chi_E^2]_{px} = \frac{(-1)^2-(-1)}{2} = 1$$

Đối với $6C_4$ và $6C_2'$ ta có:

$$[\chi_E^2]_{dx} = \frac{0+2}{2} = 1 \text{ và } [\chi_E^2]_{px} = \frac{0-2}{2} = -1$$

(chỉ số E là biểu diễn E của nhóm O, đồng thời là biểu diễn E_g của nhóm O_h).

Như vậy đối với các phép đối xứng theo thứ tự:

E, $8C_3$, $3C_2$, $6C_3$, $6C_2'$

thì đặc biểu của tích $[E_g \times E_g]_{dx}$ lần lượt là: 3 0 3 1 1

Từ bảng đặc biểu của nhóm O_h ta dễ dàng thấy là: tích đó là tổng trực tiếp của các biểu diễn A_{1g} và E_g: $[E_g \times E_g]_{dx} = A_{1g} + E_g$. Theo nguyên lí Pauli (dạng tổng quát) hàm sóng toàn phần của hệ nhiều điện tử phải là hàm phản xứng nên nếu hàm không gian đối xứng thì hàm spin phải là hàm phản xứng có S = 0. Do đó các số hạng A_{1g} và E_g phải là đơn tuyến. Như vậy ta có $^1A_{1g}$, ^1E_g.

• Tương tự như trên đối với các phép đối xứng

$$E \quad 8C_3 \quad 3C_2 \quad 6C_4 \quad 2C_2'$$

thì đặc biểu của tích $[E_g \times E_g]_{px}$ theo thứ tự là: $1 \quad 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1$

Từ bảng đặc biểu ta thấy ngay: $[E_g \times E_g]_{px} = A_{2g}$

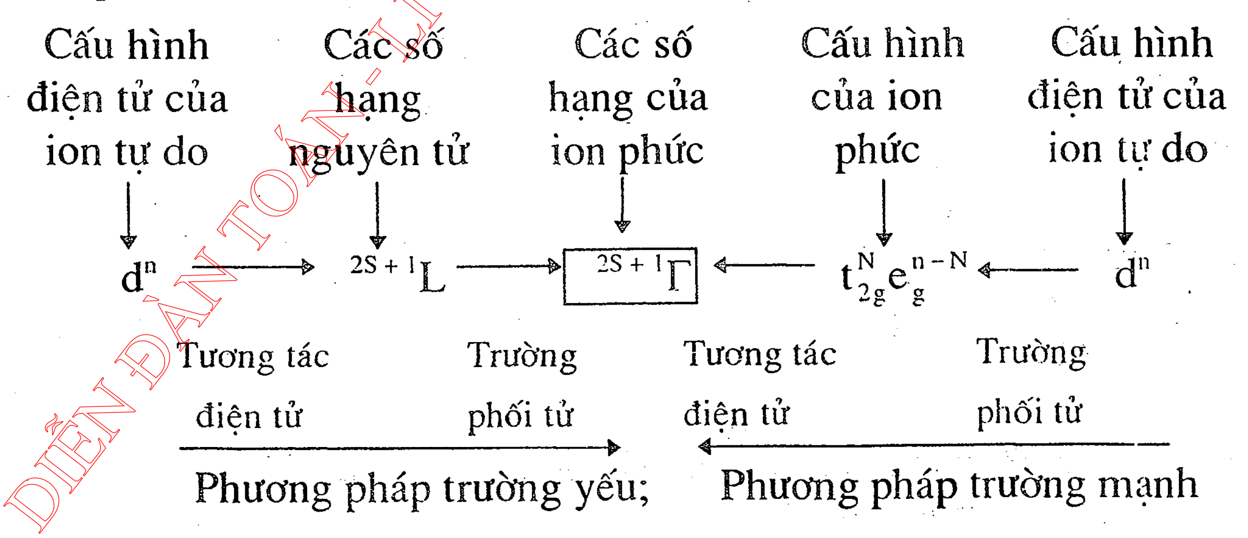
Vì hàm không gian là phản xứng nên hàm spin phải là đối xứng (S = 1). Từ đó ta có 2S + 1 = 3, số hạng A_{2g} như vậy là tam tuyến: $^3A_{2g}$

Tóm lại từ cấu hình e_g^2 ta có các số hạng: $^1A_{1g}$, ^1E_g, $^3A_{2g}$

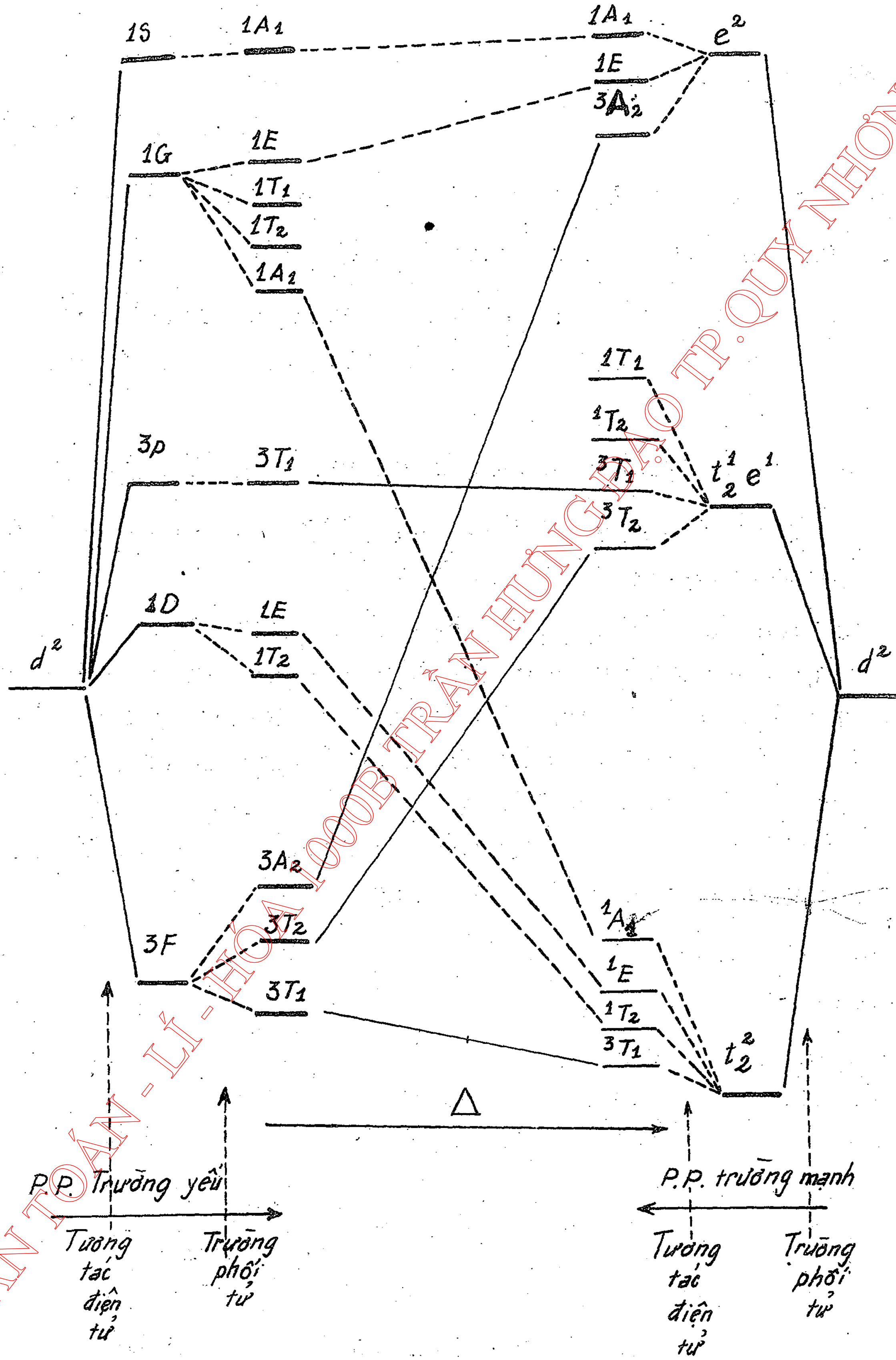
• Một cách tương tự, bằng phương pháp trên đối với cấu hình t_{2g}^2 ta có các số hạng : $^3T_{1g}$, $^1T_{2g}$, ^1E_g, $^1A_{1g}$.

Tổng hợp lại ta thấy, xuất phát từ cấu hình d^2 của ion trung tâm trong một trường phối tử bát diện, hai phương pháp đều cho cùng một kết quả với cùng một hệ các số hạng như nhau. Điều này là tất nhiên vì số và dạng của các số hạng không phụ thuộc vào trường yếu hay trường mạnh hay cụ thể hơn là không phụ thuộc vào thứ tự trước sau xét các tương tác (vì vậy người ta chỉ cần sử dụng một trong hai phương pháp).

Hình XI-14. Trình bày sơ đồ diễn tả hai cách xác định số hạng của phức



Hình XI-14. *Phương pháp trường mạnh và phương pháp trường yếu*

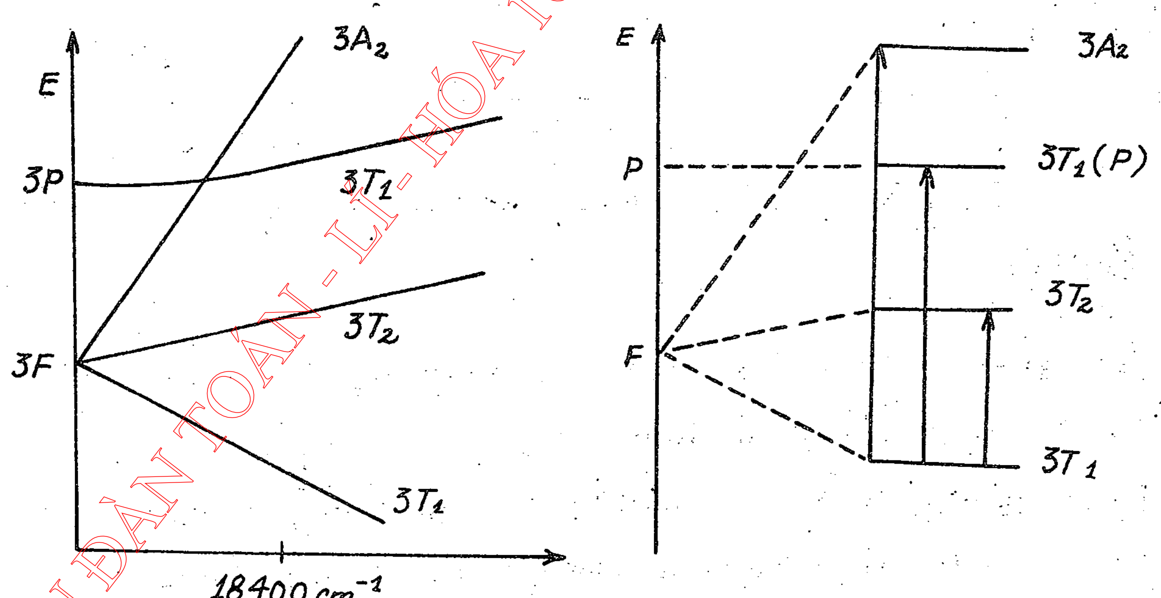


Hình XI-15. *Hệ các số hạng xuất phát từ cấu hình d^2 trong trường phối tử bát diện và sự biến thiên các mức năng lượng theo cường độ trường Δ.*

Hệ các số hạng đầy đủ đối với ion d^2 trong trường phối tử bát diện xác định bằng hai phương pháp, trường yếu và trường mạnh được tóm tắt trong sơ đồ XI-15. (Tất cả các orbital và các số hạng đều thuộc loại đối xứng (chẵn, g) nên không ghi chỉ số này trong sơ đồ.

4. Phổ hấp thụ của phức

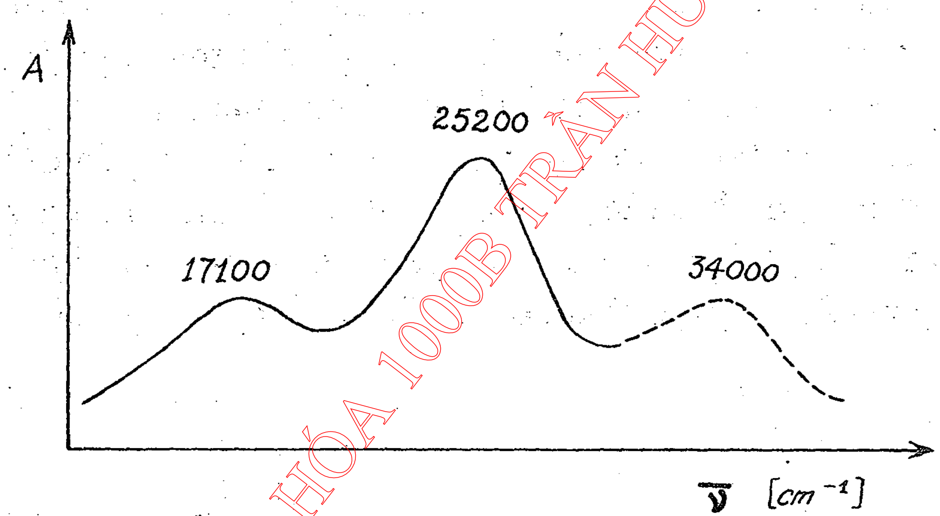
Khi xét phổ của phức xuất phát từ ion trung tâm, ta cần phải xét hiệu các mức năng lượng. Hình XI-15 (khoảng giữa) cho biết sự biến thiên các mức năng lượng ứng với các trạng thái khác nhau theo cường độ Δ của trường phối tử bát diện. Nói chung các giản đồ năng lượng có đặc điểm là các đường biểu diễn của các số hạng có kí hiệu giống nhau thì không cắt nhau. Theo quy tắc chọn lọc thì sự chuyển dời điện tử giữa các trạng thái có độ bội khác nhau là bị cấm. Thực ra quy tắc này không hoàn toàn nghiêm ngặt do tương tác spin - orbital. Tuy nhiên, tương tác này rất yếu nên cường độ của các đám hấp thụ ứng với các bước chuyển dời giữa các trạng thái có độ bội (2S + 1) khác nhau rất nhỏ thường không quan sát thấy được. Những bước chuyển dời có xác suất lớn là các bước chuyển dời từ trạng thái cơ bản $^3T_1$ lên các trạng thái kích



Hình XI-16. *Sự biến thiên các mức tam tuyến (a) và giản đồ năng lượng các mức đó đối với phức $[V(H_2O)_6]^{3+}$ với $\Delta = 18400 cm^{-1}$.*

thích tam tuyến $^3T_2$, $^3A_2$ và $^3T_1(P)$. Hình XI-16a biểu diễn sự biến thiên các mức năng lượng trên theo cường độ trường Δ và hình XI-16b là giản đồ năng lượng các mức đối với phức $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ứng với cường độ $\Delta = 18400 cm^{-1}$.

Hình XI-17 là phổ hấp thụ điện tử của $[V(H_2O)_6]^{3+}$. Từ giản đồ năng lượng trên người ta có thể xếp các đám hấp thụ quan sát được tại $17100 cm^{-1}$ và $25200 cm^{-1}$ vào các bước chuyển dời $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ và $^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$. Từ giản đồ trên người ta cũng có thể tính được vị trí của đám hấp thụ thứ ba ứng với bước chuyển dời $^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ tại $34600 cm^{-1}$ tuy nhiên, vì bị che phủ bởi các đám hấp thụ có cường độ mạnh nên đám hấp thụ này thường khó quan sát được một cách rõ ràng.



Hình XI - 17. *Phổ hấp thụ của phức $[V(H_2O)_6]^{3+}$*

BÀI TẬP

XI. a) Hãy xác định sự tách mức năng lượng của orbital f(l = 3) trong trường phối tử bát diện.

b) Do tương tác điện tử, mức năng lượng ứng với cấu hình d^2 được tách ra thành một số các số hạng, trong đó số hạng ^3F là số hạng ứng với trạng thái cơ bản. Hãy cho biết sự tách số hạng này trong trường phối tử bát diện.

ĐÁP ÁN CÁC BÀI TẬP

I. 1) a) F_2O: AX_2E_2; NH_3: AX_3E; BF_3: AX_3

b) F_2O hình chữ V; NH_3 tháp tam giác; BF_3 tam giác phẳng

c) $\widehat{FBF} = 120°$; $\widehat{FOF} < 109°28'$; $\widehat{HNH} < 109°28'$

2) a) hình chữ V, b) tam giác phẳng, c) tháp tam giác

d) hình chữ V, đ) hình chữ V; e) hình chữ V

f, g, h) tháp tam giác

3. a) $\widehat{FOF} < \widehat{ClOCl}$

b) $\widehat{FPF} < \widehat{ClPCl} < \widehat{HPH}$

4. a) $\widehat{HOH} < 109°28'$; $\widehat{HNH} < 109°28'$

b) $\widehat{HSH} < \widehat{HOH}$

c) $\widehat{FOF} < \widehat{HOH}$

5. a) tam giác phẳng

b) $\widehat{HCO} > 120°$; $\widehat{HCH} < 120°$

6. a) thẳng, b) tam giác phẳng, c) tứ diện, d) tứ diện, e) bát diện đều, g) thẳng, h) thẳng, i) thẳng, k) hình chữ V, l) tam giác phẳng, m) tháp tam giác, n) tứ diện, o) lưỡng tháp tam giác, p) tháp vuông

II. 1) a) i b) S_3 c) σ_h

2. a) E b) σ_h

III. 1. Xem III–8

2. C_4, nhóm giao hoán, mỗi phần tử tạo thành một lớp.
$C_4\ \{C_4, C_4^2(=C_2); C_4^3, C_4^4\ (=E)\}$

C_{4v} 5 lớp $\{E; C_4, C_4^3; C_2; \sigma_v, \sigma_v'; \sigma_d, \sigma_d'\}$

3. a, C_2, σ_h, i

b, $\{E, C_2, \sigma_h, i\}$

IV. 1. C_2; 2. D_{2d}; 3. D_{6h}; 4. D_{4h}; 5. C_{4v}; 6. D_{3h}; 7. D_{2h}; 8. C_{3h}

V. 1. a) $\begin{bmatrix}1 & 3 & 1\\5 & 1 & 2\\3 & 3 & 1\end{bmatrix} = 1\begin{vmatrix}1 & 2\\3 & 1\end{vmatrix} - 3\begin{vmatrix}5 & 2\\3 & 1\end{vmatrix} + 1\begin{vmatrix}5 & 1\\3 & 3\end{vmatrix}$

$= 1(1-6) - 3(5-6) + 1(15-3) = 10$

b) $\begin{bmatrix}1 & 3 & 1\\5 & 1 & 2\\3 & 3 & 1\end{bmatrix} = -3\begin{vmatrix}5 & 2\\3 & 1\end{vmatrix} + 1\begin{vmatrix}1 & 1\\3 & 1\end{vmatrix} - 3\begin{vmatrix}1 & 1\\5 & 2\end{vmatrix}$

$= -3(5-6) + 1(1-3) - 3(2-5) = 10$

2. a) $AB = \begin{bmatrix}1 & 0\\3 & 16\end{bmatrix}$ b) $BA = \begin{bmatrix}7 & 9\\6 & 10\end{bmatrix}$ c) Tích hai ma trận không giao hoán

3. $\begin{bmatrix}1/2 & 1/\sqrt{2} & 1/2\\1/2 & 0 & -1/\sqrt{2}\\1/2 & -1/\sqrt{2} & 1/2\end{bmatrix}$

4. a) $D = 1\begin{vmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{vmatrix} = 1$

b) $[A^{ij}] = \begin{bmatrix}1 & -1 & 0\\0 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix};\qquad \overline{A} = \begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\-1 & 1 & 0\\0 & 0 & 1\end{bmatrix}$

2. C_4, nhóm giao hoán, mỗi phần tử tạo thành một lớp.
C_4 $\{C_4, C_4^2(=C_2); C_4^3, C_4^4 (=E)\}$

C_{4v} 5 lớp $\{E; C_4, C_4^3; C_2; \sigma_v, \sigma_v'; \sigma_d, \sigma_d'\}$

3. a, C_2, σ_h, i

b, $\{E, C_2, \sigma_h, i\}$

IV. 1. C_2; 2. D_{2d}; 3. D_{6h}; 4. D_{4h}; 5. C_{4v}; 6. D_{3h}; 7. D_{2h}; 8. C_{3h}

V. 1. a) $\begin{bmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 1 \end{bmatrix} = 1\begin{vmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 1 \end{vmatrix} - 3\begin{vmatrix} 5 & 2 \\ 3 & 1 \end{vmatrix} + 1\begin{vmatrix} 5 & 1 \\ 3 & 3 \end{vmatrix}$

$= 1(1-6) - 3(5-6) + 1(15-3) = 10$

b) $\begin{bmatrix} 1 & 3 & 1 \\ 5 & 1 & 2 \\ 3 & 3 & 1 \end{bmatrix} = -3\begin{vmatrix} 5 & 2 \\ 3 & 1 \end{vmatrix} + 1\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 1 \end{vmatrix} - 3\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 5 & 2 \end{vmatrix}$

$= -3(5-6) + 1(1-3) - 3(2-5) = 10$

2. a) $AB = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 3 & 16 \end{bmatrix}$ b) $BA = \begin{bmatrix} 7 & 9 \\ 6 & 10 \end{bmatrix}$ c) Tích hai ma trận không giao hoán

3. $\begin{bmatrix} 1/2 & 1/\sqrt{2} & 1/2 \\ 1/2 & 0 & -1/\sqrt{2} \\ 1/2 & -1/\sqrt{2} & 1/2 \end{bmatrix}$

4. a) $D = 1\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = 1$

b) $[A^{ij}] = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$; $\quad \overline{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

c) $A^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

VI. 1 a) Sử dụng ma trận unita cùng cấp $X = \begin{bmatrix} -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$ biến đổi đồng dạng hai ma trận cuối ta được bộ ma trận

$$\Gamma = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Với các đặc biểu tương ứng là 2 -2 0 0

Ta dễ dàng thấy là $\Gamma = B_1 + B_2$

b) Biểu diễn $B_1 \times B_2$ có các đặc biểu tương ứng là:

1 1 -1 -1. Đó chính là đặc biểu của A_2

2. $E \times E = 4 \quad 1 \quad 0 = A_1 + A_2 + E$

3. a) $\Gamma_1 = 2A_2 + B_1 + B_2$

$\Gamma_2 = A_1 + B_1 + B_2$

b) $\Gamma = 2A_2 + E$

c) $\Gamma = A_1' + E'$

4. $E \quad 8C_3 \quad 6C_2 \quad 3C_2 (= C_4^2) \quad i \quad 6S_4 \quad 8S_6 \quad 3\sigma_h \quad 6\sigma_d$

5. $E \quad C_2(z) \quad C_2(y) \quad C_2(x) \quad i \quad \sigma(xy) \quad \sigma(xz) \quad \sigma(yz)$

VII. 1. A_1, A_2, B_1, B_2

2. CH_4: $\psi(A_1)$, $\psi(A_2)$, $\psi(E)$ suy biến 2 lần: $\psi(T_1)$, $\psi(T_2)$ suy biến 3 lần

VIII. Với lai hoá dsp^2, mỗi orbital lai hoá có 1/4 tính chất của orbital d cũng như 1/4 tính chất của orbital s và 1/2 tính chất của orbital p. Vì hàm $p_y = 0$ trên trục x nên đối với các orbital lai hoá

$\phi(x)$, $\phi(-x)$ phần đóng góp của orbital $p_y = 0$, do đó phần đóng góp của orbital p_x vào các hàm lai hoá này bằng 1/2 (hệ số bằng $1/\sqrt{2}$). Một cách tương tự, đối với các orbital lai hoá $\phi(y)$, $\phi(-y)$ hệ số của hàm $p_x = 0$ và hệ số của hàm p_y bằng $1/\sqrt{2}$. Dấu của các hệ số là do khu vực âm, dương của các orbital quyết định. Từ đó ta có kết quả như được trình bày trong tài liệu.

IX. Ma trận tạo bởi các hệ số trong các hàm lai hoá là các ma trận unita. Ma trận chuyển vị của ma trận unita chính là ma trận nghịch đảo của nó. Vì vậy, các orbital đối xứng hoá có dạng:

$$\begin{bmatrix} \Sigma_s \\ \Sigma_x \\ \Sigma_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ \sqrt{2}/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix}$$

Từ đó ta có:

$$\Sigma_s = 1/\sqrt{3}\,\sigma_1 + 1/\sqrt{3}\,\sigma_2 + 1/\sqrt{3}\,\sigma_3$$
$$\Sigma_x = \sqrt{2}/\sqrt{3}\,\sigma_1 - 1/\sqrt{6}\,\sigma_2 - 1/\sqrt{6}\,\sigma_3$$
$$\Sigma_y = 1/\sqrt{2}\,\sigma_2 - 1/\sqrt{2}\,\sigma_3$$

Tổ hợp các orbital 2s, $2p_x$, $2p_y$ với từng orbital đối xứng hoá trên ta sẽ thu được một MO liên kết và một MO phản liên kết.

$$\sigma_s = c_1 2s + c_2\Sigma_s \qquad \sigma_s^* = c_1' 2s - c_2'\Sigma_s$$
$$\sigma_x = c_3 p_x + c_4\Sigma_x \qquad \sigma_x^* = c_3' p_x - c_4'\Sigma_x$$
$$\sigma_y = c_5 p_y + c_6\Sigma_y \qquad \sigma_y^* = c_5' p_y - c_6'\Sigma_y$$

X. Đối với phân tử NH_3 (C_{3v}) các bước chuyển dời $A_1 \rightarrow E$ là được phép vì $A_1 \times E = E$, trong biểu diễn E có các toạ độ x, y là các hàm cơ sở.

$A_2 \rightarrow E$ là được phép vì $A_2 \times E = E$ (x, y là hàm cơ sở của E). Bước chuyển dời $A_1 \rightarrow A_2$ bị cấm vì $A_1 \times A_2 = A_2$, biểu diễn A_2

không có các hàm cơ sở là toạ độ.

- Đối với phân tử CH_4 (T_d) các bước chuyển dời sau đây được phép:

$$A_1 \rightarrow T_2;\ A_2 \rightarrow T_1\ (A_1 \times T_1 = T_2)$$

$$E \rightarrow T_1\ (E \times T_1 = T_2);\ T_1 \rightarrow T_2\ (T_1 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2)$$

Các bước chuyển dời sau đây bị cấm:

$$A_1 \rightarrow A_2;\ A_1 \rightarrow E;\ A_1 \rightarrow T_1;\ A_2 \rightarrow E$$

XI a) Ta cần xác định biểu diễn Γ_f mà cơ sở là tập hợp 7 orbital f.

Vì nhóm O là nhóm con của nhóm O_h nên như đã biết, ta chỉ cần xét các phần tử của nhóm O bao gồm các phép quay. Ta cũng đã biết, đặc biểu của các phép quay được tính theo công thức:

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin(l+1/2)\alpha}{\sin(\alpha/2)}$$

Ứng với orbital f ta có $l = 3$

- Đối với phép đồng nhất E, vì $\alpha = 0$ ta gặp trường hợp bất định $\chi(E) = \frac{0}{0}$. Tuy nhiên, trong ma trận biểu diễn phép đồng nhất E, các phần tử chéo đều bằng 1 nên ứng với ma trận vuông cấp 7 (7 orbital f) ta có $\chi(E) = 7$

- Đối với phép C_2 ta có: $\chi(C_2) = \frac{\sin(7\pi/2)}{\sin(\pi/2)} = \frac{-1}{1} = -1$

- Đối với phép C_3 ($\alpha = 2\pi/3$) ta có:

$$\chi(C_3) = \frac{\sin(7\pi/3)}{\sin(\pi/3)} = \frac{\sin(\pi/3)}{\sin(\pi/3)} = 1$$

- Đối với phép C_4 ($\alpha = \pi/2$) ta có:

$$\chi(C_4) = \frac{\sin(7\pi/4)}{\sin(\pi/4)} = \frac{-\sin\pi/4}{\sin\pi/4} = -1$$

- Như vậy, ứng với các phép đối xứng

E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$

ta có các đặc biểu sau đây:

Γ_f: 7 1 -1 -1 -1

Nhìn vào bảng đặc biểu của nhóm O (bảng XI-2) ta dễ dàng thấy rằng: $\Gamma_f = A_2 + T_1 + T_2$

Vì nhóm O_h có tâm i và vì các orbital f đều phản xứng (ℓ lẻ) nên ta có các mức $a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$

b) Ứng với các số hạng F ta có L = 3

Vì trong cùng một trường phối tử, một orbital và một số hạng của ion tự do có cùng mômen động lượng như nhau (ℓ = L) cũng sẽ được tách thành một số mức năng lượng như nhau nên từ số hạng nguyên tử ^3F ta có các số hạng:

$^3A_{2g}$, $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}$ (Vì các số hạng xuất phát từ cấu hình d^2 với chẵn nên trong trường bát diện các số hạng đều có chỉ số g).

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Các giản đồ hình chiếu lập thể của các nhóm quay

Hình PL-2 là các giản đồ hình chiếu lập thể của các nhóm quay.

- Trục chính bậc n được biểu diễn bằng hình đen n cạnh ở tâm của giản đồ.

- Trục S_n được biểu diễn bằng hình rỗng n cạnh.

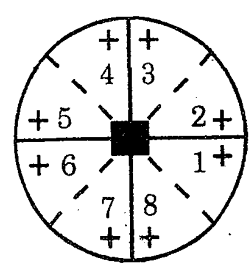
- Nếu có mặt đối xứng σ_h thì vòng tròn ngoài vẽ liền, trong trường hợp ngược lại, vòng này sẽ vẽ thành đường chấm chấm, không liền.

- Các mặt phẳng σ_v và σ_d được biểu diễn bằng những đường liền.

- Các trục bậc hai thẳng góc với trục chính được biểu diễn bằng kí hiệu của trục bậc hai đặt ở cuối đường kính của vòng.

- Một điểm ở trên mặt giấy được kí hiệu bằng dấu +, ở dưới mặt giấy được kí hiệu bằng vòng tròn nhỏ O.

Từ một điểm bất kì có thể suy ra tất cả các điểm khác bằng các phép đối xứng khác nhau.

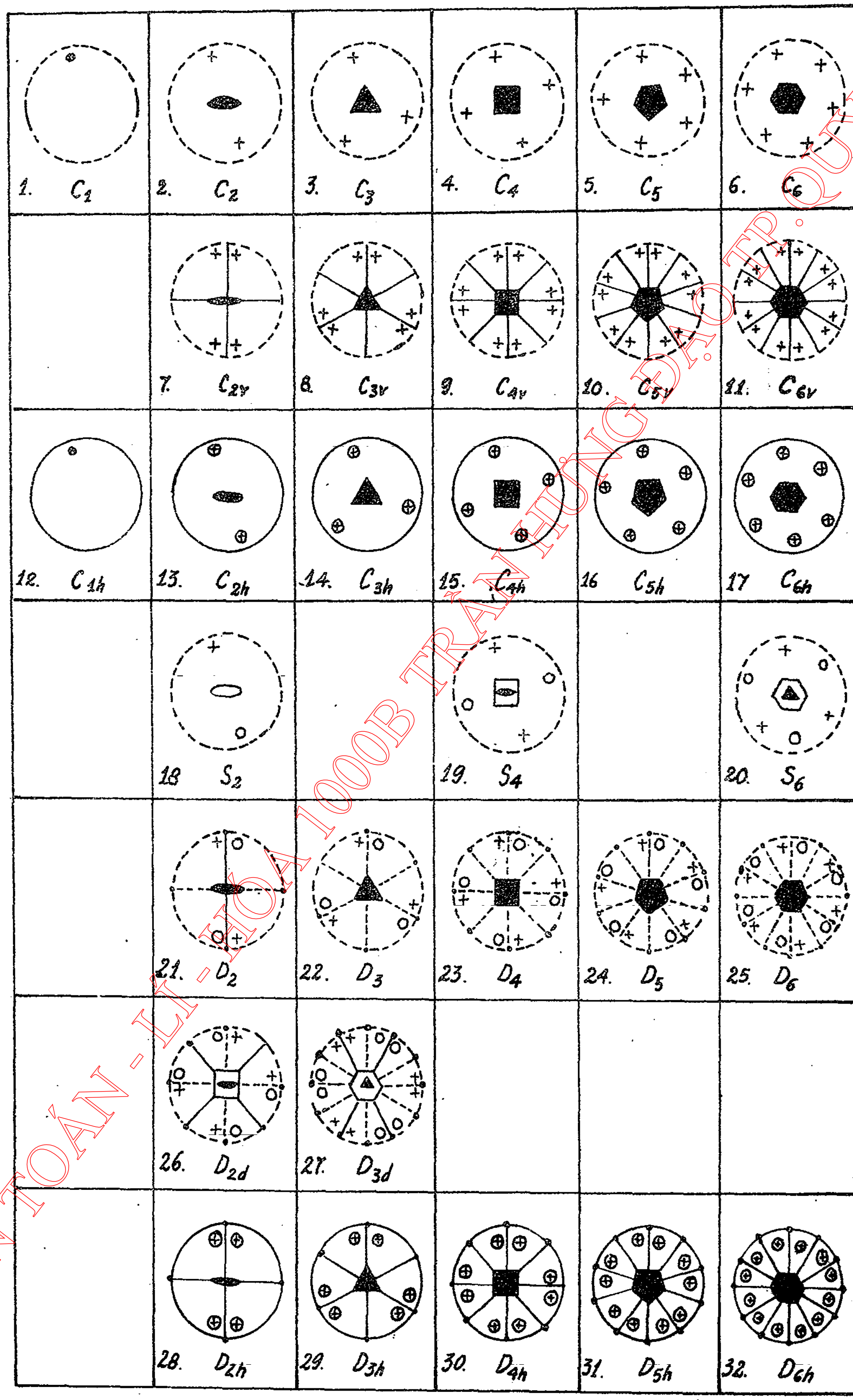


Hình PL-1. *Hình chiếu lập thể của nhóm*

- Chẳng hạn, đối với nhóm C_{4v} giản đồ có dạng như hình: PL-1

Xuất phát từ điểm 1 nằm trên mặt giấy kí hiệu bằng + ta thu được các điểm 3, 5, 7 bằng các phép quay C_4, C_4^2, C_4^3. Với phép phản chiếu σ_v từ điểm 1 ta có điểm 2 và từ điểm này ta có các điểm 4, 6 và điểm 8 bằng các phép quay. Tám điểm này là tất cả các điểm thu được từ một điểm duy nhất qua sự tổ hợp các phép quay C_4 và σ_v. Từ giản đồ ta cũng thấy nhóm còn có mặt đối xứng σ_d chia đôi góc tạo bởi hai mặt đối xứng σ_v.

Như vậy, từ giản đồ trên người ta có thể biết được các yếu tố cũng như các phép đối xứng khả dĩ của nhóm.



PL-2. *Các giản đồ hình chiếu lập thể của các nhóm điểm đơn giản*

Phụ lục 2. Trường hợp đặc biểu là số ảo hay số phức

Khi xét các bảng đặc biểu (ghi trong phụ lục) ta thấy có một số nhóm đối xứng thấp có đặc biểu là số ảo (i) hay số phức. Tất cả các đặc biểu phức đều có dạng $\varepsilon = \exp(2\pi i/n)$, n là bậc của trục đối xứng cần xét. Thí dụ, đối với C_3 ta có:

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	1	ε	ε^*
	1	ε^*	ε

Các biểu diễn được ghép đôi thành từng cặp (có dấu ngoặc), có cùng kí hiệu E_i, trong đó đặc biểu của biểu diễn này là liên hiệp phức của đặc biểu của biểu diễn kia.

Một cặp biểu diễn như vậy thực chất tương đương với một biểu diễn 2 chiều. Vì tổng một số phức với liên hiệp phức của nó luôn luôn là một số thực nên khi xét các bài toán vật lí thực tế người ta sử dụng các biểu diễn đó như là một biểu diễn 2 chiều với đặc biểu bằng tổng các đặc biểu trên.

Thí dụ, đối với nhóm C_3 ta có $\chi(E) = 1 + 1 = 2$

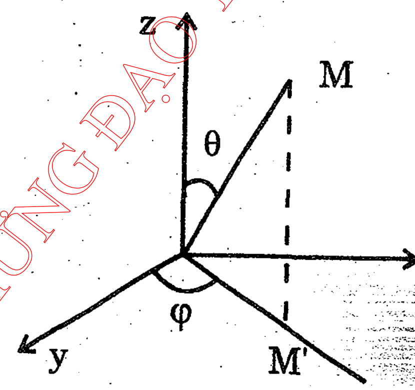
$\chi(C_3) = \varepsilon + \varepsilon^* = 2\cos 2\pi/3$, $\chi(C_3^2) = \varepsilon^* + \varepsilon = 2\cos 2\pi/3$

(Áp dụng định lí Euler, $e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha$)

Phụ lục 3. Đặc biểu của phép quay, công thức $\chi(\alpha)=\dfrac{\sin(l+1/2)\alpha}{\sin(\alpha/2)}$

Ta đã biết, các orbital vị trí là tích của các hàm R(r), θ(θ) và ϕ(φ): ψ = R(r).θ(θ).ϕ(φ).

Trong đó, hàm R(r) có đối xứng cầu, không phụ thuộc vào phương và do đó bất biến trong mọi phép đối xứng, hàm θ(θ) chỉ phụ thuộc vào góc θ nên nếu trục quay được chọn là trục z (trong hệ toạ độ cầu, hình bên) thì hàm θ cũng bất biến trong mọi phép quay. Từ đó ta thấy chỉ còn hàm ϕ(φ) là biến đổi theo các phép quay.



Ta cũng đã biết: $\phi(\varphi) = ce^{im\varphi}$ và đối với 5 orbital d, m nhận các trị: m = 2, 1, 0 -1, -2.

Xét hàm $e^{im\varphi}$, nếu thực hiện phép quay một góc α thì hàm đó sẽ trở thành $e^{im(\varphi+\alpha)}$. Do đó khi thực hiện phép quay α thì từ 5 hàm d (1) ta sẽ có hàm (2):

$$\begin{bmatrix} e^{2i\varphi} \\ e^{i\varphi} \\ e^{o} \\ e^{-i\varphi} \\ e^{-2i\varphi} \end{bmatrix} \xrightarrow{(\alpha)} \begin{bmatrix} e^{2i(\varphi+\alpha)} \\ e^{i(\varphi+\alpha)} \\ e^{o} \\ e^{-i(\varphi+\alpha)} \\ e^{-2i(\varphi+\alpha)} \end{bmatrix}$$

(1) (2)

Đối với phép biến đổi này ta có thể sử dụng ma trận:

$$\begin{bmatrix} e^{2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\alpha} \end{bmatrix}$$

Trong trường hợp chung, đối với các hàm khác: s (l = 0), p (l = 1), f (l = 3) ma trận này có dạng:

$$\begin{bmatrix} e^{li\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{(l-1)i\alpha} & & & \\ & \dots & \dots & & \\ & \dots & \dots & e^{-(l-1)i\alpha} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & 0 & e^{-li\alpha} \end{bmatrix}$$

Đặc biểu của ma trận sẽ là tổng các phần tử chéo. Cộng các phần tử này (sử dụng cấp số nhân) ta sẽ được $\chi(\alpha) = \dfrac{\sin(l+1/2)\alpha}{\sin(\alpha/2)}$ với $\alpha \neq 0$

Đó là công thức ta cần xác định.

Phụ lục 4. Các bảng đặc biểu của nhóm đối xứng

(quan trọng trong hoá học)

C_1	E
A	1

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$			(x, y) (R_x, R_y)	($x^2 - y^2$, xy) (yz, xz)

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B	1	−1	1	−1		$x^2 - y^2$, xy
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -i & -1 & i \end{Bmatrix}$				(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon^{2*} & \varepsilon^2 & \varepsilon \end{Bmatrix}$					(x, y) (R_x, R_y)	(yz, xz)
E_2	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon^* & \varepsilon & \varepsilon^{2*} \\ 1 & \varepsilon^{2*} & \varepsilon & \varepsilon^* & \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$						($x^2 - y^2$, xy)

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1		
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	ε	(R_x, R_y)	
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		$(x^2-y^2; xy)$
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		

$S_2 = C_i$	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2 (xy, xz, yz)
A_u	1	−1	x, y, z	

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	z	x^2-y^2, xy
E	1	i	−1	$-i$		
	1	$-i$	−1	i	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy)
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		(xz, yz)
A_u	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E_u	1	ε	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_4^3	C_4^3	S_8^7		
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z	
E_1	1	ε	i	$-\varepsilon^*$	−1	−ε	−i	ε^*	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
	1	ε^*	−i	−ε	−1	$-\varepsilon^*$	i	ε	(R_x, R_y)	
E_2	1	i	−1	−i	1	i	−1	−i		
	1	−i	−1	i	1	−i	−1	i		
E_3	1	$-\varepsilon^*$	−i	ε	−1	ε^*	−i	$-\varepsilon^*$		(xz, yz)
	1	−ε	i	ε^*	−1	ε	−i	−ε		

$C_{1h} = C_s$	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x, yz	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A''	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E'	1	ε	ε^*	−1	−ε	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	−ε		

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{rcases}-i\\i\end{rcases}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1		
E_u	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{rcases}-i\\i\end{rcases}$	(x, y)	

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^{+9}		$\varepsilon = \exp(2\pi i/5$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{rcases}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{rcases}$	(x, y)	
E'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{rcases}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{rcases}$		$(x^2 - y^2, xy)$
A"	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	z	
E_1''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^2\\-\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^{2*}\\-\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{rcases}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{rcases}$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^2\\-\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{rcases}-\varepsilon^{2*}\\-\varepsilon^2\end{rcases}$		

$C_{6h} = C_6 \times C_i$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x; R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 - y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	2cos72°	2cos144°	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2cos144°	2cos72°	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_x	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)\ (xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2\ (=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	z, R_z	
E_1	2	2cos72°	2cos144°	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_2$	$3C_2$	i	$2S_4$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	–1	1	1	–1	R_z	
E_g	2	–1	0	2	–1	0	(R_z, R_y)	$(x^2 - y^2, z^2)$ (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	–1	–1	–1		
A_{2u}	1	1	–1	–1	–1	1	z	
E_u	2	–1	0	–2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_5$	$2C_4$	$2S_5^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	–1	–1	R_z	
B_1	1	–1	1	–1	1	1	–1		
B_2	1	–1	1	–1	1	–1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	–2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	–2	0	2	0	0		$(x^2 - y^2, z^2)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	–2	0	0	(R_z, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^2$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(R_z, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		$(x^2 - y^2, z^2)$
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	2cos72°	2cos144°	0	−2	−2cos72°	−2cos144°	0	(x, y)	
E_{2u}	2	2cos144°	2cos72°	0	−2	−2cos144°	−2cos72°	0		

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_4$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^2$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_z, R_y)	(xz, yz)

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(z)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	−1	−1	−1	−1	1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_d	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_z, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	σ_d		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(x, y)	
E_2'	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	2cos72°	2cos144°	0	−2	−2cos72°	−2cos144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	2cos144°	2cos72°	0	−2	−2cos144°	−2cos72°	0		

$D_{6h} = D_6 \times C_i$

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	–1	–1		
E	2	–1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	–1	0	–1	(R_z, R_x, R_y)	
T_2	3	0	–1	–1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2$ z^2
A_{2g}	1	1	1	–1	1	1	–1	1	1	–1		
E_g	2	–1	0	0	2	2	0	–1	2	0		$(2z^2 - x^2$ y^2, x^2 $y^2)$
T_{1g}	3	0	–1	1	–1	3	1	0	–1	–1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	–1	–1	3	–1	0	–1	1		(xz, y xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	–1	–1	–1	–1	–1		
A_{2u}	1	1	–1	–1	1	–1	1	–1	–1	1		
E_u	2	–1	0	0	2	–2	0	1	–2	0		
T_{1u}	3	0	–1	1	–1	–3	–1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	5	0	1	–1	–1	5	1	0	1	–1		

$C_{\infty v}$	E	$2C_\varphi$	σ_v			
$\Sigma^+ \equiv A_1$	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$	
$\Sigma^- \equiv A_2$	1	1	1	R_z		
$\Pi \equiv E_1$	2	$2\cos\varphi$	0	(x, y)	(R_x, R_y)	(xz, yz)
$\Delta \equiv E_2$	2	$2\cos 2\varphi$	0			$(x^2 - y^2, xy)$

$D_{\infty h}$	E	$2C_\varphi$	C_2	i	$2iC_\varphi$	iC_2'		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1g}	2	$2\cos\varphi$	0	2	$2\cos\varphi$	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)
E_{1u}	2	$2\cos\varphi$	0	−2	$-2\cos\varphi$	0	(x, y)	
E_g	2	$2\cos\varphi$	0	2	$2\cos\varphi$	0		$(x^2 - y^2, xy)$
E_{2u}	2	$2\cos\varphi$	0	−2	$-2\cos\varphi$	0		

yz,

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P.S.Alexandroff

Mở đầu về lí thuyết nhóm (tiếng Đức), Berlin 1965

2. Eyring Walter, Kimball

Hoá học lượng tử (tiếng Anh), London, 1957

3. F.A.Cotton

Những ứng dụng của lí thuyết các nhóm trong Hoá học (tiếng Pháp), Paris, 1968.

4. Blôkinxép

Những cơ sở của cơ học lượng tử; Hà Nội, 1963.

5. Margenan, Murphy.

Toán học cho vật lí và hoá học (tiếng Đức), Leipzig, 1964.

6. Yves Jean, Francois Volatron

Mở đầu về thuyết orbital phân tử (tiếng Anh), New York, 1993.

7. Đào Đình Thức

Cấu tạo nguyên tử và liên kết hoá học; Nhà xuất bản ĐH & THCN; Hà Nội; Tập I (1975), tập II (1980).

MỤC LỤC